



Бетон. Контроль влажности. Гидрофобная пропитка.

Concrete. There is the humidity control. The hydrophobic impregnation is.

Кузьмина Вера Павловна, Академик АРИТПБ, кандидат технических наук, Технический эксперт.

Kuzmina Vera Pavlovna, Ph.D., Academician ARITPB, the Technical expert.

Аннотация

В статье рассмотрены вопросы гидрофобизации и контроля влажности при изготовлении и эксплуатации бетонной продукции, а также методы испытаний, патенты, проницаемость, долговечность, договор, приложения к договору, ответственность за контролем влажности с целью обеспечения условий безопасной эксплуатации бетонных конструкций в строительстве.

The summary. The article deals with the issues of hydrophobization and humidity control in the manufacture and operation of concrete products, as well as test methods, patents, permeability, durability, contract, annexes to the contract, responsibility for humidity control in order to ensure the safe operation of concrete structures in construction.

Ключевые слова: гидрофобные покрытия, контроль влажности, сохранение влажности в различных климатических зонах стран, направления развития технологии, безопасная эксплуатация бетонных конструкций, строительство.

Keywords: hydrophobic coatings, humidity control, preservation of humidity in various climatic zones of countries, directions of technology development, safe operation of concrete structures, construction.

Рассмотрим «БАЗОВЫЕ ПРАВИЛА ПО ЗАЩИТЕ И РЕМОНТУ БЕТОННЫХ НАЗЕМНЫХ ИЛИ ПОДЗЕМНЫХ, НАДВОДНЫХ ИЛИ ПОДВОДНЫХ СООРУЖЕНИЙ», изложенные в ENV 1504-9.

Правило 2. Контроль влажности (4 направления развития):

Rule 2. Humidity control (4 directions of development):

Гидрофобная пропитка. Нанесение поверхностного слоя. Укрытие или ремонтная облицовка. Электрохимическая обработка.	Hydrophobic impregnation. Application of the surface layer. Cover or repair the lining. Electrochemical treatment.
---	---

Контроль влажности. Способы регулирования и поддержания влаги в бетоне в заданных пределах.

После распада СССР и перевода ГОСТов из разряда, обязательных к исполнению, в разряд национальных, когда требования к строительным

объектам переместились в Договоры Сторон. Изменилась вся политика нашего государства в части защиты и надёжности строительных объектов из бетона. В советское время у нас строили бетонные наземные и подземные, надводные и подводные сооружения. Были отдельные стандарты, регулирующие строительство в районах Крайнего Севера в условиях вечной мерзлоты, и это были специальные отдельные требования. Были ведомственные институты, которые проводили натурные работы в специальных условиях, и разрабатывали Государственные стандарты с учётом экспериментальных данных.

Ни для кого не секрет, что базовые показатели качества бетона не могут сравниваться, если для их определения использованы разные методы испытаний.

Например, определение предела прочности при сжатии бетона в СССР делали на однофракционном Вольском песке, а страны запада проводили это испытание на полифракционном песке. И время приготовления образцов разное, и водоцементное отношение разное, т.е. мы делали бетонные конструкции, ориентируясь на несравнимые методы испытаний, и показатели соответственно были разные, даже если мы испытывали в разных странах один и тот же бетон. И дело совсем не в том, что понимание требований к техническим характеристикам ремонта бетона и к защитным материалам существенно повысилось, а в том, что они были несовместимы по показателям качества. Как приготовить образец для испытаний, такой показатель и получишь. Именно поэтому, западные страны, пользуясь сложившейся ситуацией, принудили Россию принять испытания показателей качества бетона, принятые странами Евросоюза. Что это значит? А то, что Россия должна покупать песок и щебень для испытаний, а также аппаратуру для испытаний на западе. Далее надо разработать свои стандарты с новыми методами, или использовать Европейские стандарты EN, и платить валюту за использование EN, как на уровне государства, так и каждой фирмы, производящей бетонную продукцию конкретно.

Государство – СССР развалилось, а оно оплачивало огромные деньги за экспериментальные работы институтам, а также за разработку самих Государственных стандартов. На разработку давалось два года. В такой стандарт включали не самые лучшие показатели качества бетона, а те показатели, с которыми стабильно могут производить бетонную продукцию предприятия по всей стране. То есть стандарт отражал уровень развития техники в данной отрасли. Дважды устраивались согласительные совещания, на которых начальники лабораторий обосновывали уровень показателей

качества бетона своего предприятия. Все показатели качества бетона согласовывались с заинтересованными заводами и министерствами.

И вдруг, стройная отлаженная система контроля рухнула, и Производители бетона оказались один на один с создавшимися трудностями. Госстрой СССР упразднили, а все проблемы возложили на Госстрой и Госстандарт РСФСР.

И ничего лучшего не придумали, как возложить разработку стандартов на плечи самих производителей.

Новый Европейский стандарт EN 1504 является кульминацией пятнадцатилетних консультаций с заинтересованными Сторонами, и работы в комитете профессионалов из всех областей индустрии ремонта бетона.

Рассмотрим требования Европейского Стандарта EN 1504, и направления развития работ по обеспечению влажности в период эксплуатации бетонной конструкции. Бетон, даже наивысшего качества, подвергается широкому спектру атмосферных воздействий, и требует периодической защиты и ремонта для гарантии проектного срока службы конструкции.

1.1 Гидрофобная пропитка. 1.1 Hydrophobic impregnation.

Какие составы и способы гидрофобной пропитки предлагают разработчики?

Патент РФ № 2363681. КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ БЕТОННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ И СПОСОБ ЗАЩИТЫ БЕТОННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
Разработчик: Государственное научное учреждение Поволжский научно-исследовательский институт эколого-мелиоративных технологий Российской академии сельскохозяйственных наук (RU).

Разработка относится к составам бетонных смесей, используемых для защиты бетонных поверхностей монолитных, сборных бетонных и железобетонных конструкций зданий и сооружений, а также к способам нанесения защитного покрытия на защищаемые поверхности. Технический результат от внедрения технологии состоит в ускорении набора прочности бетона и повышении водонепроницаемости при низких температурах (5-10°C) в ранние сроки твердения. Такие условия твердения характерны для всех метрополитенов, а также районов с пониженной температурой.

Композиция для защиты бетонных поверхностей содержит, мас. %: портландцемент 36,0-38,0, песок 39,0-46,5, нитрат натрия 0,9-1,7, карбонат натрия 2,0-3,0, сульфат натрия 2,5-3,0, хлорид кальция 0,05-0,15, карбид кальция 0,75-1,15, гидроксид кальция 0,8-1,0, рассол выщелачивания рапы - бишофит сульфатного типа плотностью 1,24-1,35 т/м³ 2,0-3,0; вода - остальное.

Способ защиты бетонных поверхностей с нанесением указанной выше композиции включает, предварительную обработку защищаемой поверхности на глубину открытой поровой системы бетона путем выполнения на ней систематически расположенных углублений с образованием ячеистой поверхности площадью большей, чем площадь защищаемой поверхности, пропитывание водой ячеистой поверхности в течение 36-48 часов, причем указанную площадь ячеистой поверхности устанавливают в зависимости от температуры пропитанного водой бетона, перед нанесением на него защитной композиции из выражения: $S = [1,4 - k(t-5)] \cdot \omega$, где S - площадь ячеистой бетонной поверхности, м^2 ; $k = 0,01^\circ\text{C}^{-1}$ - коэффициент размерности; t - температура бетона, $^\circ\text{C}$; ω - площадь защищаемой поверхности, м^2 .

Данное изобретение относится к составам бетонных смесей, используемых для защиты бетонных поверхностей, ремонтируемых и вновь изготавливаемых монолитных, сборных бетонных и железобетонных конструкций зданий и сооружений различного назначения, а также к способам нанесения защитного покрытия на защищаемые поверхности.

Известны защитные композиции на основе цементного вяжущего с неорганическими ионогенными добавками, и способы защиты бетонных поверхностей путем нанесения на них защитных композиций. Для таких защитных покрытий существует проблема обеспечения равнопрочностных характеристик бетона защитного слоя и защищаемого бетона. Результаты несовместимости проявляются через 3-5 лет в виде растрескивания и отслаивания защитного слоя.

Известна композиция для реставрации древних сооружений (см. RU Патент №2017704, кл. C04B 41/62, 1994), содержащая 62-68% портландцементного клинкера, 3-10% нитрата натрия, 2-5% хромата калия, остальное - вода. Данная композиция при нанесении ее на поверхность камня имеет высокую морозостойкость (360-400 циклов) и адгезию к камню (разрыв по камню).

Однако серьезным недостатком данной композиции является низкая скорость схватывания и твердения (1-2 сут.). Такая скорость схватывания и твердения при использовании данной композиции для защиты поверхности бетона приводит к нарушению нормального процесса гидратации и к получению некачественного защитного покрытия (рыхлость, отслаивание, трещиноватость). Кроме того, отсутствие в композиции минерального наполнителя обуславливает значительную ее усадку в процессе твердения, что также снижает прочностные характеристики защитного покрытия.

Известна композиция Penetron (см. General Instructions for the Penetron system, JCS / Penetron International Ltd, №4, 1993), содержащая портландцемент, кварцевый, песок и комплекс химических реагентов. Качественный анализ композиции, проведенный в институте Тектоники и геофизики РАН, показал, что в состав комплекса химических реагентов входят катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}), а также гидроксид, хлорид, карбонат, сульфат и алюминат, анионы (OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , AlO_2^-).

Водный раствор композиции получают перемешиванием трех ее частей с одной частью воды. После нанесения водного раствора Penetron на защищаемую бетонную поверхность происходит направленная диффузия ионов, содержащихся в растворе, в капиллярную (поровую) систему защищаемого бетона. Высокая концентрация солей в составе Penetron вызывает значительную разницу осмотического давления раствора в поверхностном слое и в массе защищаемого бетона. За счет этой разницы более пресная вода движется из массы бетона к поверхности, а ионы солей от поверхности в глубину защищаемого бетона. Взаимодействие химических компонентов в капиллярной системе бетона приводит к образованию в ней кристаллов малорастворимых солей гидрата сульфоалюмината и карбоната кальция, которые кольматируют поровое пространство на расстоянии до 1 м от устья пор. Причем образование этих кристаллов происходит с увеличением объема, что способствует более плотному заполнению капилляров кристаллами. Кроме того, взаимодействие химических компонентов в поровом пространстве связывает капиллярную воду. Кольматация порового пространства бетона кристаллами малорастворимых солей, а также связывание поровой жидкости приводит к понижению водопоглощения и водопроницаемости.

Достоинством известной композиции является то, что при эксплуатации во влажной среде процесс кристаллообразования активизируется (возобновляется). При этом происходит дальнейшее развитие кристаллов вглубь защищаемого бетона. Развитие кольматации способствует еще большему понижению водопроницаемости и водопоглощения бетона. Другим достоинством защитной композиции Penetron является ее быстрое схватывание (не менее 30 мин) благодаря наличию в ней хлорид и нитрат анионов.

Однако композиция Penetron имеет низкие показатели прочности. В процессе схватывания композиции образуется значительное количество кристаллов гидрата сульфоалюмината и карбоната кальция. Процесс происходит со значительным увеличением объема. Это свойство

положительно влияет на кольматацию пор защищаемого бетона. Однако в твердеющем бетоне защитного слоя оно приводит к негативным последствиям, а именно к образованию микротрещин. Причем значительная часть трещин развивается вблизи сопрягаемых поверхностей старого бетона и защитного слоя, что часто приводит к отслаиванию участков защитного слоя.

Наиболее близким аналогом по своей сущности к заявленному изобретению является композиция для защиты бетонных поверхностей, включающая портландцемент, песок, воду и неорганическую ионогенную комплексную добавку, содержащую нитрат, карбонат, сульфат натрия и хлорид, карбид, гидроксид кальция (см. RU Патент №2072335 С1. М. кл.³ C04B 28/00, B28B 19/00, E04B 1/64. Композиция для защиты бетонных поверхностей и способ защиты бетонных поверхностей / А.В. Русинов, СМ. Баев. - Заявка №95117630/03; Заявлено 16.10.1995; Опубл. 27.01.1997).

Нанесение известной защитной композиции с неорганической ионогенной комплексной добавкой на подготовленные бетонные поверхности при температуре +20...+30°C позволяет получить достаточно прочный, водонепроницаемый и морозостойкий защитный слой с хорошим сцеплением со старым бетоном и высоким сопротивлением к агрессивным средам.

Однако при низких температурах окружающей среды (5... 10°C) эта композиция имеет недостаточное ускорение набора прочности и водонепроницаемости в ранние сроки твердения, а также резко снижается диффузия активных химических компонентов композиции в капиллярную систему старого бетона, что замедляет процесс его уплотнения и упрочнения.

Операция подготовки поверхности является важным звеном в технологическом процессе защиты. Традиционные методы подготовки поверхности сводятся к сплошной зачистке поверхности бетона до структурно чистой поверхности, что представляет собой самую трудоемкую операцию.

Известен способ реставрации сооружений из разрушающегося камня (см. RU Патент №2017704, кл. C04B 41/62, 1994), включающий предварительную подготовку реставрируемого участка и нанесение на его поверхность композиции, в состав которой входят цемент, вода и неорганическая ионогенная комплексная добавка из нитрата натрия и хромата калия.

Подготовка защищаемой поверхности осуществляется путем очистки поверхности от легко удаляемых слоев. Очистку проводят сжатым воздухом под давлением не более 0,2 МПа, а водный раствор защищаемой композиции наносят на поверхность камня или вводят в трещины и пустоты между камнями под давлением 0,1-0,6 МПа. Композиция легко заполняет заделываемые полости и надежно удерживается на поверхности камня.

При использовании данного способа для защиты поверхностей бетонных сооружений из-за низкой скорости схватывания и твердения, приводящей к нарушению нормального процесса гидратации, защищаемое покрытие имеет низкие прочностные характеристики.

Известен также способ защиты поверхностей бетонных сооружений композицией Penetron (General Instructions for the Penetron system, JCS / Penetron International Ltd, №4, 1993). Указанный способ включает предварительную подготовку защищаемой поверхности. Для этого поверхность очищают от высолов, загрязнений, масел и пр. известными способами с помощью пескоструйного аппарата водой под большим давлением или протравливают кислотой. Затем с поверхности бетона счищают карбанизованный слой до открытия устьев капиллярной системы. Толщина снимаемого слоя не менее 0,25 мм.

Поверхность бетона с открытой поровой системой увлажняют, после чего быстро и равномерно, например насосом, наносят раствор композиции Penetron слоем 25-32 мм. В состав композиции Penetron входит портландцемент, кварцевый песок и ионогенная комплексная добавка, включающая катионы щелочных и щелочно-земельных металлов.

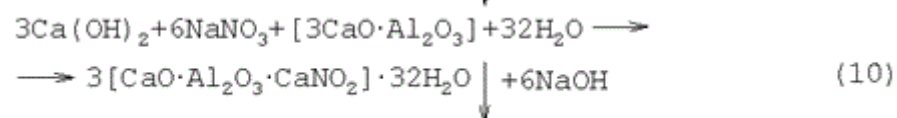
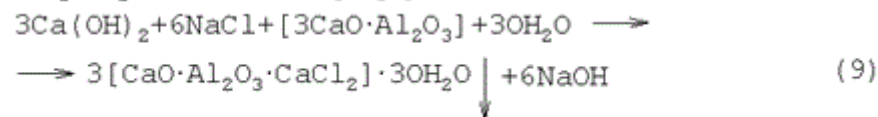
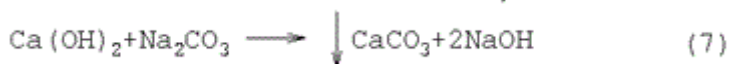
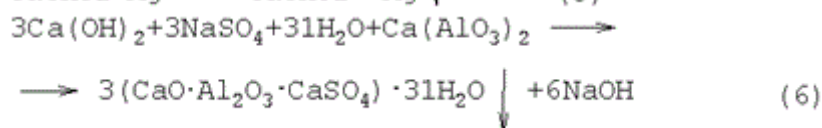
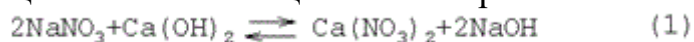
Указанный технический результат в части композиции для защиты бетонных поверхностей достигается тем, что в известной композиции для защиты бетонных поверхностей, включающей портландцемент, песок, воду и неорганическую ионогенную комплексную добавку, содержащую нитрат, карбонат, сульфат натрия и хлорид, карбид, гидроксид кальция, согласно изобретению в указанной комплексной добавке дополнительно содержится рассол выщелачивания рапы - бишофит сульфатного типа плотностью 1,24-1,35 т/м³ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Портландцемент	36,0-38,0
Песок	39,0-46,5
Нитрат натрия	0,9-1,7
Карбонат натрия	2,0-3,0
Сульфат натрия	2,5-3,0

Хлорид кальция	0,05-0,15
Карбид кальция	0,75-1,15
Гидроксид кальция	0,8-1,0
Указанный рассол	2,0-3,0
Вода	Остальное.

Защитная композиция определенного в изобретении состава представляет собой полифазный конгломерат труднорастворимых аморфно-кристаллических новообразований в диффузном слое защитного состава и защищаемого бетона, образуемый в результате реакций эстафетно-обменного типа между вносимыми активными химическими добавками защитного состава и низко инерционными химическими веществами защищаемого бетона.

Благодаря открытию пор на поверхности старого бетона по способу изобретения и нанесению на подготовленные бетонные поверхности предлагаемой защитной композиции с неорганической ионогенной комплексной добавкой, достигается эффект водонепроницаемости бетона за счет ряда строго последовательных реакций, продолжающихся во времени, проходящих внутри структуры защищаемого материала между его составляющими и компонентами, содержащимися в растворе защитной композиции по изобретению



При этом на участках с открытой поровой системой компоненты защитной композиции легко диффундируют в массу старого бетона, а капиллярная влага - на поверхность. В капиллярной системе происходят реакции с образованием кристаллических структур (реакции 4-7, 9, 10), которые кольматируют поры и образуют общий каркас с защитным

покрытием. Кольматация пор происходит радиально по всем направлениям, в том числе и в направлениях, параллельных поверхности контакта на расстоянии 1 м от устьев пор. Поэтому выполнение одного углубления с открытой поровой системой позволяет закольматировать значительную площадь под естественным карбонизованным слоем бетона.

Таким образом, для кольматации пор старого бетона кристаллическими новообразованиями за счет компонентов защитной композиции достаточно выполнить несколько систематически расположенных на поверхности углублений с открытой поровой системой определенной площади, не прибегая к сплошной зачистке поверхности старого бетона до открытия устьев поровой системы, что значительно снижает трудозатраты на подготовку поверхности старого бетона перед нанесением на нее защитной композиции.

В зоне контакта защитного покрытия с карбонизованной поверхностью старого бетона происходит диффузия компонентов защитной композиции в карбонизованный слой, частично закольматированный карбонатом кальция. Взаимодействие компонентов защитной композиции в порах карбонизованного слоя приводит к дальнейшей кольматации и уплотнению пор за счет кристаллических новообразований (реакции 6, 7, 9, 10). Одновременно идет упрочнение карбонизованного слоя за счет последовательного образования внутри имеющихся в поровом пространстве микротрещин кристаллов малорастворимых солей гидроксохлоралюмината, гидроксонитроалюмината, гидрата, сульфоалюмината кальция (реакции 6, 9, 10), которые обладают «сшивающим» эффектом.

В результате вышеуказанных химических реакций образуются трудно- и слаборастворимые новообразования, которые заполняют капилляры, поры и микротрещины, вытесняя при этом воду. Химический состав новообразований обеспечивает высокие гидроизоляционные свойства защитной композиции за счет повышенной плотности новообразований.

Кроме того, благодаря образованию гидратных соединений на границе контакта защищаемого материала и внешней среды достигается независимость химических характеристик среды контакта от свойств материала конструкции сооружения, иными словами, санитарно-экологическая защита среды контакта. Данное обстоятельство особенно важно при использовании защитной композиции по изобретению в сооружениях хозяйственно-питьевого назначения и в мелиоративных гидротехнических сооружениях.

Формула химически активной части состава защитной композиции по изобретению позволяет придать процессу образования полифазного конгломерата в диффузионном слое эстафетный характер, что обеспечивает эффект «самозалечивания» путем блокирования пор и трещин в слое защитной композиции кристаллогидратами.

Таким образом, карбонизованный слой бетона становится плотным, практически водонепроницаемым. Высокая водонепроницаемость карбонизованного слоя препятствует диффузии компонентов защитной композиции вглубь бетона, поэтому кольматация под карбонизованным слоем происходит только через систему углублений с обнаженной поровой системой.

В результате происходящих процессов образуется система двухслойного покрытия на поверхности бетона с глубоко кольматированными порами.

Двухслойное покрытие состоит из слоя защитной композиции и преобразованного карбонизованного слоя. В случае нарушения целостности слоя из защитной композиции карбонизованный слой препятствует поступлению влаги внутрь старого бетона и вымыванию кристаллов новообразований из его капиллярной системы. Влагонепроницаемость старого бетона остается прежней. Наличие двойного защитного слоя в сочетании с глубоко кольматированной поровой системой бетона приводит к получению высоких прочностных и влагозащитных свойств системы, а также к обеспечению широкого диапазона сопротивляемости к агрессивным средам.

Рассол выщелачивания рапы - бишофит сульфатного типа, температура замерзания которого составляет минус 45-50°C, при введении в состав защитной композиции в заданном соотношении позволяет при низких температурах (5...10°C) резко ускорить процесс диффузии активных химических компонентов композиции в капиллярную систему старого бетона и ускорить набор прочности и водонепроницаемости защитной композиции и бетона в ранние сроки твердения.

Бишофит существенно влияет на скорость гидратации клинкерных минералов в растворах модификаторов противоморозного действия. На этот процесс влияют анионы солей бишофита. На раннем процессе твердения бетона весьма значима роль катионов в добавке - бишофите. В зависимости от вида образования новых фаз реакции могут быть присоединения за счет реакций присоединения после обменной реакции ионов соли с ионами гидролиза кальция. Соли в растворе бишофита ускоряют процессы гидратации главным образом за счет повышенной ионной силы цементного раствора и растворимости C_3S и $\beta-C_2S$. Химически силикатные фазы цемента, алит C_3S и белит βC_2S , а также гидросиликаты кальция индифферентны к сильным электролитам, используемым в качестве противоморозных добавок.

В целом гидратация минералов цемента в присутствии раствора бишофита сульфатного типа формулы $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ протекает по обычной схеме с образованием гидросиликата, гидросульфоалюмината кальция и гидроалюмината кальция. Однако в отличие от силикатных фаз

алюминийсодержащие фазы цемента, C_3A и C_4AF , а также продукты их гидратации - гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция разной основности - склонны к образованию труднорастворимых двойных солей гидратов с противоморозными добавками - электролитами из раствора бишофита.

Технология приготовления бетонной смеси для влагозащиты бетонных поверхностей заключается в следующем. В мешалку загружают портландцемент, компоненты комплексной добавки и песок, перемешивают сухую смесь в течение 35-50 мин. Далее в сухую смесь, не выключая мешалки, непрерывно и равномерно подают воду и бишофит в течение 15-20 мин, после чего состав готов к нанесению на защищаемую поверхность. Количественный состав защитной композиции приведен в табл.1.

Для приготовления защитной композиции по изобретению использовались портландцемент Себряковского цементного завода марки 500, песок Орловского карьера Волгоградской области с модулем крупности 1,5, нитрат натрия, карбонат натрия, сульфат натрия, хлорид кальция, карбид кальция, гидроксид кальция. В качестве дополнительного компонента в составе ионогенной комплексной добавки по изобретению использовали рассол выщелачивания рапы - бишофит сульфатного типа плотностью 1,24-1,35 т/м³ и с молекулярной массой 203,303 в количестве 2-3 мас. %.

Состав проб рассола выщелачивания бишофита, добытого в месторождениях Волгоградской области в солевой форме, приведен в табл.2.

В табл.3 показан химический анализ проб рассолов выщелачивания бишофита в Наримановском и Городищенском месторождениях Волгоградской области. Содержание макро- и микроэлементов бишофита, существенно меняющих структуру бетона, представлен в табл.4. В качестве морозостойкой добавки может быть использован хлористый магний по ГОСТ 7759-73* из Карабагазской рапы.

Качественные показатели бишофита приведены в табл.5.

Таблица 1

П р и м е р ы	Содержание составов: компоненты масс. %; кг										
	Порт-ланд-цемент	Песок	Гравий фракции 0,5-2,0 см	Нитрат натрия (NaNO_3)	Карбонат натрия (Na_2CO_3)	Сульфат натрия (Na_2SO_4)	Хлорид кальция (CaCl_2)	Карбид кальция (CaC_2)	Гидроокись кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	Бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Вода
1. Защищаемый бетон	2 10,0 кг	3 20,0 кг	4 30,0 кг	5 -	6 -	7 -	8 -	9 -	10 -	11 -	12 6,0 кг
2. Защитная композиция по изобретению (минимальное граничное соотношение), изготовленная и выдержанная при температуре 5°C	18 кг 36 мас. %	23,25 кг 46,5 мас. %	-	0,45 кг 0,9 мас. %	1,0 кг 2,0 мас. %	1,25 кг 2,5 мас. %	0,025 кг 0,05 мас. %	0,375 кг 0,75 мас. %	0,4 кг 0,8 мас. %	1,0 кг 2,0 мас. %	4,25 кг 8,5 мас. %
3. Защитная композиция по изобретению (минимальное граничное соотношение), изготовленная и выдержанная при температуре 25°C	18 кг 36 мас. %	23,25 кг 46,5 мас. %	-	0,45 кг 0,9 мас. %	1,0 кг 2,0 мас. %	1,25 кг 2,5 мас. %	0,025 кг 0,05 мас. %	0,375 кг 0,75 мас. %	0,4 кг 0,8 мас. %	1,0 кг 2,0 мас. %	4,25 кг 8,5 мас. %
4. Защитная композиция по изобретению (максимальное граничное соотношение), изготовленная и выдержанная при температуре 5°C	19 кг 38 мас. %	19,5 кг 39,0 мас. %	-	0,85 кг 1,7 мас. %	1,5 кг 3,0 мас. %	1,5 кг 3,0 мас. %	0,075 кг 0,15 мас. %	0,575 кг 1,15 мас. %	0,5 кг 1,0 мас. %	1,5 кг 3,0 мас. %	5,0 кг 10 мас. %

Продолжение таблицы 1

П р и м е р ы	Содержание составов; компоненты масс. %; кг										
	Порт-ланд-цемент	Песок	Гравий фракции 0,5–2,0 см	Нитрат натрия (NaNO ₃)	Карбонат натрия (Na ₂ CO ₃)	Сульфат натрия (Na ₂ SO ₄)	Хлорид кальция (CaCl ₂)	Карбид кальция (CaC ₂)	Гидроокись кальция (Ca(OH))	Бишофит (MgCl ₂ •• 6H ₂ O)	Вода
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5. Защитная композиция по изобретению (максимальное гра-ничное соотношение), изготовленная и выдержанная при температуре 25°C	19 кг 38 мас. %	19,5 кг 39,0 мас. %	-	0,85 кг 1,7 мас. %	1,5 кг 3,0 мас. %	1,5 кг 3,0 мас. %	0,075 кг 0,15 мас. %	0,575 кг 1,15 мас. %	0,5 кг 1,0 мас. %	1,5 кг 3,0 мас. %	5,0 кг 10 мас. %
6. Защитная композиция – прототип по патенту № 2072335, изготовленная и выдержанная при температуре 5°C	18 кг 36 мас. %	24,5 кг 49,0 мас. %	-	0,45 кг 0,9 мас. %	1,0 кг 2,0 мас. %	1,25 кг 2,5 мас. %	0,025 кг 0,05 мас. %	0,375 кг 0,75 мас. %	0,4 кг 0,8 мас. %	- -	4,0 кг 8,0 мас. %
7. Защитная композиция – прототип по патенту № 2072335, изготовленная и выдержанная при температуре 25°C	18 кг 36 мас. %	24,5 кг 49,0 мас. %	-	0,45 кг 0,9 мас. %	1,0 кг 2,0 мас. %	1,25 кг 2,5 мас. %	0,025 кг 0,05 мас. %	0,375 кг 0,75 мас. %	0,4 кг 0,8 мас. %	- -	4,0 кг 8,0 мас. %

Таблица 2

Состав проб рассола выщелачивания рапы - бишофита,
добытого в месторождениях Волгоградской области в солевой форме, г/кг

Наименование компонента	Химическая формула	Месторождение		
		Наримановское	Городищенское	
			Скважина №2	Скважина №4
Бикарбонат кальция	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	0,65	0,15	0,15
Сульфат кальция (кальций серно-кислый)	CaSO_4	0,80	1,20	0,80
Сульфат магния (серно-кислый магний)	MgSO_4	1,10	-	-
Кальций хлористый	CaCl	-	0,40	0,25
Бромид магния	MgBr_2	3,50	4,10	4,00
Калий хлористый	KCl	1,10	2,75	3,40
Натрий хлористый	NaCl	7,00	-	-
Магний хлористый	MgCl	267,20	325,30	315,60
Итого:	-	281,35	333,90	324,20

Таблица 3

Анализ проб рассола выщелачивания бишофита в месторождениях Волгоградской области

Наименование компонента	Химическая формула	Месторождение		
		Наримановское	Городищенское	
			Скважина №2	Скважина №4
Хлор	Cl	203,7	242,00	233,60
Йод	I	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен
Сульфаты	SO_4	1,50	0,85	0,60
Гидрокарбонаты	HCO_3	0,50	0,10	0,10
Кальций	Ca	0,40	0,50	0,40
Магний	Mg	68,9	83,6	81,1
Калий	K	0,60	1,40	1,80
Натрий	Na	2,7	не обнаружен	не обнаружен
Бор	B	0,06	не обнаружен	не обнаружен
Стронций	Sr	0,0036	0,0019	0,0015
Литий	Li	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен
Бром	Br	3,05	3,50	3,40
Удельная масса, г/см ³		1,2444	1,3051	1,2948
Минерализация, г/л		281,35	331,95	321,00

Таблица 4

Содержание макро- и микроэлементов в рассоле бишофита (скважина №4, месторождение - Городищенское, Волгоградская область)

Наименование	Химический элемент	Содержание микроэлементов, г/кг
Бор	B	0,0020-0,0080
Кальций	Ca	0,0030-0,0050
Висмут	Wb	0,0005-0,0010
Молибден	Mo	0,0005-0,0010
Железо	Fe	0,0030-0,0300
Алюминий	Al	0,0010-0,0200
Титан	Ti	0,0005-0,0010
Медь	Cu	0,0001-0,0030
Кремний	Si	0,0020-0,2000
Барий	Ba	0,0001-0,0006
Стронций	Sr	0,0010-0,0200
Рений	Re	0,0001-0,0020
Цезий	Cs	0,0001-0,0010
Литий	Li	0,0001-0,0003

Таблица 5

Технические требования к магнезию хлористому техническому (бишофит) Magnesium chloride technical (bishofit)

Наименование показателя	Нормы (допуски)
1. Внешний вид	Чешуйки от белого до светло-серого цвета с оттенками от желтоватого до светло-коричневого
2. Содержание ионов магния (Mg^{+2}), %, в пересчете на $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %, не менее	11,8
	96
3. Содержание хлористого кальция в пересчете на CaO , %, не более	0,2
4. Содержание сульфат-ионов (SO_4^{-2}), %, не более	1,1
5. Содержание ионов щелочных металлов $Na^+ + K^+$, %, не более	1,0
6. Содержание нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,2

Для оценки физико-механических характеристик защитной композиции использовались бетонные образцы в возрасте 7 и 28 суток нормального твердения из защитного бетона и бетонные образцы из защищаемого бетона, предварительно пропитанные водой в течение 36 часов и покрытые слоями (4 мм) защитной композиции (табл.1). Испытания проводились по стандартным методикам. Испытания на сжатие проводились по ГОСТ 10180-90 на образцах-кубах из защитной композиции с гранью 10 см. Водонепроницаемость защитного и защищаемого бетона, пропитанного водой в течение 36 часов и покрытого слоем 4 мм защитной композиции, устанавливалась в соответствии с ГОСТ 12730.5-84* на образцах цилиндрической формы диаметром 15 см и высотой 15 см. В каждой серии, включая контрольную партию, испытывалось по 5 образцов.

В табл.1 приведены конкретные составы бетонных смесей. Результаты испытаний приведены в табл.6.

Таблица 6				
Номера примеров	Предел прочности на сжатие по ГОСТ 10180-90, МПа		Водонепроницаемость по ГОСТ 12730-5-84*, марка	
	в возрасте 7 суток	в возрасте 28 суток	с нанесенным защитным покрытием	после удаления защитного покрытия
1	2	3	4	5
1	32	44	-	B6
2	33	44	B12	B10
3	50	60	B17	B15
4	33	44	B12	B10
5	50	60	B17	B15
6	21	29	B8	B6
7	48	58	B16	B14

Способ защиты бетонных поверхностей осуществляют следующим образом.

Эксплуатируемую бетонную поверхность очищают от легко удаляемых слоев и инородных включений (пыли, грязи, нефтепродуктов и др.)

скребками или пескоструйной обработкой. Затем на очищенной бетонной поверхности выполняют несколько углублений глубиной 5 мм, что соответствует глубине естественной карбонизации бетона до открытых устьев пор бетона. При этом суммарную площадь ячеистой бетонной поверхности устанавливают в зависимости от температуры пропитанного водой бетона перед нанесением защитной композиции из выражения

$$S=[1,4-k(t-5)]\cdot\omega,$$

где S - площадь ячеистой бетонной поверхности, подготовленной к нанесению защитной композиции, м^2 ;

$k=0,01^\circ\text{C}^{-1}$ - коэффициент размерности;

t - температура бетона, пропитанного водой, $^\circ\text{C}$;

ω - площадь защищаемой поверхности, м^2 .

Углубления могут быть выполнены в виде пересекающихся борозд, образующих при пересечении ячеистую поверхность, или отдельных цилиндрических и конических углублений. Подбор шага и диаметр ячеек определяют из технологических условий обработки поверхности, связанных с формой в плане и толщиной стен сооружения, а также площадью конструкции и глубиной поражения бетона.

Ячеистую поверхность интенсивно пропитывают водой в течение 36-48 часов и покрывают слоем 4 мм защитной композиции, в состав которой входит неорганическая ионная комплексная добавка, в частности предлагаемая защитная композиция.

Для того чтобы пропитать водой бетон на максимально возможную глубину, время пропитки должно быть не менее 36 часов.

Защитную композицию наносят известными ручными или механическими способами. Через 12 часов после нанесения состава обеспечивается защита поверхности строительного сооружения.

Физико-механическим испытаниям подвергались образцы из бетонных пластин размерами $1\times1\times0,2$ м в количестве 21 штук, защита которых выполнялась при температурах 5°C и 25°C . Три пластины без покрытия из бетона, состав которого приведен в примере 1 табл.1, были контрольными. На образцах пластин с очищенной поверхностью выполнялись углубления в виде борозд шириной 6 см и глубиной 0,5 см. На образцах пластин, защита которых выполнялась при температуре 5°C , суммарная площадь ячеистой поверхности составила $S=[1,4-0,01^\circ\text{C}^{-1}(5^\circ\text{C}-5^\circ\text{C})]\cdot\omega=1,4\omega$, т.е. 1,4 площади защищаемой поверхности. На образцах пластин, защита которых выполнялась при температуре 25°C , суммарная площадь ячеистой поверхности составила $S=[1,4-0,01^\circ\text{C}^{-1}(25^\circ\text{C}-5^\circ\text{C})]\cdot\omega=1,2\omega$, т.е. 1,2 площади защищаемой поверхности.

Образцы пластин в течение 36-48 часов пропитывались водой и покрывались слоем заявляемой защитной композиции толщиной 4 мм, состав которой приведен в примере 2 табл.1. Шесть пластин, в том числе три при температуре 5°C и три при температуре 25°C, покрывались защитной композицией по прототипу, приготовленной в соответствии с патентом № 2072335.

Все образцы испытывались через 12 ч после нанесения покрытия. На водонепроницаемость образцы испытывались в гидравлической установке, после чего они опускались в воду покрытием вниз на смачивание поверхности в течение 8 ч. По истечении этого времени пластины вновь испытывались на водонепроницаемость на гидравлической установке. Затем эти же образцы испытывались склерометром для оценки поверхностной прочности. После этого с образцов счищали защитные слои и снова проверяли на водонепроницаемость. Результаты испытаний приведены в табл.7.

Таблица 7

Примеры	Показатели			
	Водонепроницаемость с защитным слоем (техническая атм)	Водонепроницаемость после увлажнения (техническая атм)	Водонепроницаемость со снятым защитным слоем (техническая атм)	Поверхностная прочность (МПа)
1	2	3	4	5
1. Контрольные образцы	-	4	-	-
2. Образцы с защитой по прототипу (патент №2072335) при температуре 5°C	8	8	6	1,2
3. Образцы с защитой по прототипу (патент №2072335) при температуре 25°C	16	16	14	2,4
4. Образцы с защитой по изобретению при температуре 5°C. Борозды шириной 6 см глубиной 0,5 см; суммарная площадь 1,4 м ² , что составляет 1,4 площади защищаемой поверхности, пропитанной водой в течение 36 часов	12	12	10	2,5

Продолжение таблицы 7

Примеры	Показатели			
	Водонепроницаемость с защитным слоем (техническая атм)	Водонепроницаемость после увлажнения (техническая атм)	Водонепроницаемость со снятым защитным слоем (техническая атм)	Поверхностная прочность (МПа)
1	2	3	4	5
5. Образцы с защитой по изобретению при температуре 25°C. Борозды шириной 6 см глубиной 0,5 см; суммарная площадь 1,2 м ² , что составляет 1,2 площади защищаемой поверхности, пропитанной водой в течение 36 часов	17	17	15	3,8
6. Образцы с защитой по изобретению при температуре 25°C. Борозды шириной 6 см глубиной 0,5 см; суммарная площадь 1,2 м ² , что составляет 1,2 площади защищаемой поверхности, пропитанной водой в течение 48 часов	17	17	15	3,8
7. Образцы с защитой по изобретению при температуре 25°C. Борозды шириной 6 см глубиной 0,5 см; суммарная площадь 1,2 м ² , что составляет 1,2 площади защищаемой поверхности, пропитанной водой в течение 24 часов	16,5	16,5	14,2	3,0

Из представленных в табл.1-7 данных следует, что композиция для защиты бетонных поверхностей с реализуемым способом защиты бетонных поверхностей по изобретению обладает более высокими показателями физико-механических свойств и водонепроницаемости по сравнению с прототипом (патент №2072335). Таким образом, результаты исследований (табл.6, 7) свидетельствуют о том, что по предлагаемому изобретению достигается указанный технический результат, а именно ускорение набора прочности и повышение водонепроницаемости защитной композиции и защищаемого бетона при низких температурах (5-10°C) в ранние сроки твердения.

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ ДРЕВНИХ СООРУЖЕНИЙ ИЗ РАЗРУШАЮЩЕГОСЯ КАМНЯ (Патент РФ № 2017794)

Технология изготовления включает: цементное вяжущее, добавку на основе соли неорганической кислоты и воду.

Отличается тем, что она содержит в качестве цементного вяжущего портландцементный клинкер, а в качестве соли неорганической кислоты - нитрит натрия и хромат калия при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Портландцементный клинкер 62 - 68

Нитрит натрия 3 - 10

Хромат калия 2 - 5

Вода Остальное

Таблица 1

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %, в предлагаемых составах				
	1	2	3	4	5
Портландцемент	61	62	64	64	68
Нитрит натрия	10	10	7	5	3
Хромат калия	5	3	3	5	2
Вода	24	25	26	26	27

Таблица 2

Показатели	Известный	Составы				
		По изобретению				
		1	2	3	4	5
Глубина проникновения композиций в камень, мм	1–2	5	6	6	5	6
Морозостойкость, циклы	200–250	350	400	380	360	390
Адгезия (метод испытания на скалывание), МПа	9,5–11,0	Разрушение по целому камню				

ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИЙ СОСТАВ ДЛЯ ПРОПИТКИ
ФИБРОЦЕМЕНТНЫХ ИЗДЕЛИЙ И СПОСОБ ЕГО НАНЕСЕНИЯ (Патент
РФ № 2483047 (КазГАСУ).

Изобретение относится к производству строительных материалов, в частности к составам и способам пропитки фиброцементных изделий.

Известен способ пропитки поделочного и строительного материала, водной эмульсией синтетической смолы с большим избытком воды, содержащей синтетическую смолу, растворитель (спирт) и соляную кислоту, с последующей сушкой и прессовкой в горячих прессах (а.с. SU №57810). Недостатком данного способа является низкая гидрофобизирующая способность состава, высокая трудоемкость процесса.

Известна композиция для пропитки природного и искусственного камня, включающая этиловый эфир ортокремниевой кислоты, азотсодержащий катализатор, воду и органический растворитель (а.с. SU №1306926). Недостатком данной композиции является сложность и длительность ее приготовления.

Известна композиция для пропитки бетона, содержащая кремнийорганическое соединение (олигоэтоксисилоксан), растворитель (изопропиловый спирт), кислый сернокислый натрий, вода остальное (а.с. SU №1735252). Данный состав многокомпонентен, предназначен для

пропитки только бетонных изделий и не гарантирует хорошее качество покрытия при нанесении его на фиброцементные изделия.

Известна композиция для гидрофобизации силикатных строительных материалов, содержащая кремнийорганическое соединение (метилсиликонат натрия), гексафторсиликат натрия, ортофосфорная кислота, тальк, оксид алюминия, вода остальное (патент RU №2273623). Недостатком данной композиции является сложность ее приготовления и трудоемкость нанесения: обработку поверхности строительных материалов данным составом производят с помощью пульверизаторов в 2-3 слоя, покрытие получается неоднородным с неглубоким слоем проникновения.

Наиболее близким техническим решением является способ пропитки фиброцементных изделий, включающий нанесение на изделие пленкообразующего полимера и сушку (а.с. SU №1802810). Недостатком данного технического решения являются слабая гидрофобизирующая способность пленкообразующего термопластического полимера, слабая проникающая способность состава и недолговечность покрытия, сложность приготовления и многокомпонентность состава, низкая прочность изделий в водонасыщенном состоянии.

Задачей изобретения является повышение качества пропитки фиброцементных изделий.

Техническим результатом предлагаемого решения является снижение водопоглощения фиброцементных изделий и увеличение прочности изделий в водонасыщенном состоянии.

Поставленная задача достигается тем, что гидрофобизирующий состав для пропитки фиброцементных изделий, включающий пленкообразующий полимер, согласно изобретению, дополнительно содержит керосин, а в качестве пленкообразующего полимера - полифенилэтоксисилоксан, при следующем соотношении компонентов, мас. %: полифенилэтоксисилоксан - 25-75; керосин - 75-25.

Поставленная задача достигается также тем, что в способе пропитки фиброцементных изделий предлагаемым гидрофобизирующим составом, включающим нанесение покрытия и сушку, согласно изобретению, нанесение покрытия осуществляют на открытом воздухе в течение 5,5-7 часов или вакуумированием в течение 4-5 минут, а сушку осуществляют при температуре 50-60°C до постоянной массы.

Применение в заявляемом составе в качестве пленкообразующего полимера полифенилэтоксисилоксана придает стенкам капилляров и пор фиброцементных изделий водоотталкивающую способность. Введение в

состав композиции керосина существенно снижает ее стоимость при одновременном улучшении гидрофобных свойств фиброцементных изделий.

Предлагаемое изобретение осуществляют следующим образом.

Композицией, содержащей, мас. %: полифенилэтоксисилоксан - 25-75 и керосин - 75-25, осуществляют пропитку фиброцементных изделий в емкостях в течение 5,5-7 часов или в вакуумных камерах в течение 4-5 минут. После чего изделия подвергают сушке и полимеризации. Сушку пропитанных изделий производят при температуре 50-60°C в сушильных камерах до постоянной массы изделий. В результате происходит химическое взаимодействие реакционноспособных этоксигрупп с гидроксидом кальция цементной матрицы с образованием гидрофобной пленки на поверхности пор и капилляров фиброцементных изделий. При этом поры и капилляры фиброцементных изделий кальматируются, снижается водопоглощение, капиллярный подсос, увеличивается механическая прочность и атмосферостойкость изделий.

Результаты испытаний фиброцементных плит, обработанных предлагаемым составом и способом, представлены в табл. 1, 2, 3.

Физико-механические показатели образцов (водопоглощение, прочность, пористость), пропитанных предлагаемым составом, приведены в табл. 1.

Таблица 1					
№	Компоненты состава	Содержание, мас. %	Водопоглощение, %	Прочность в водонасыщенном состоянии, МПа	Объем открытых капиллярных пор, %
1	2	3	4	5	6
1	полифенил-этоксисилоксан	0	16,63	13,1	19,7
	керосин	0			
2	полифенил-этоксисилоксан	100	3,55	16,5	14,2
	керосин	0			
3	полифенил-этоксисилоксан	75	2,05	18,4	11,6
	керосин	25			
4	полифенил-этоксисилоксан	50	2,10	17,9	12,3
	керосин	50			

5	полифенил-этоксисилоксан	25	2,2	17,1	13,4
	керосин	75			
6	полифенил-этоксисилоксан	12	3,6	16,6	16,3
	керосин	88			
7	полифенил-этоксисилоксан	6	3,7	16,5	16,9
	керосин	94			
8	полифенил-этоксисилоксан	0	14,53	13,5	18,7
	керосин	100			

Из табл.1 следует, что минимальные показатели водопоглощения (2,05-2,2%), максимальные показатели прочности фиброцементных изделий на изгиб в водонасыщенном состоянии (17,1-18,4МПа) и минимальные показатели пористости (11,6-13,4%) достигаются при содержании полифенилэтоксисилоксана 25-75%, керосина 75-25%. Водопоглощение и прочность образцов определяли в соответствии с ГОСТ 8747-88. Пористость фиброцементных плит определяли по ГОСТ 12730.4-78. Показатели пористости образцов (табл.1, столбец 6) меняются за счет частичной поверхностной гидрофобизации пор и их коагуляции. Водопоглощение пропитанных фиброцементных изделий снижается в 7,6-8,1 раз, при этом расход полифенилэтоксисилоксана снижается в 1,33-4 раза.

Влияние режима сушки на водопоглощение фиброцементных плит отражено в табл.2.

Таблица 2				
№	Компоненты состава	Содержание, мас.%	Температура сушки, °С	Водопоглощение, %
1	полифенилэтоксисилоксан керосин	75 25	40	4,5
			50	2,06
			60	2,05
			70	4,2
2	полифенилэтоксисилоксан керосин	50 50	40	4,7
			50	2,1
			60	2,08

			70	3,88
3	полифенилэтоксисилоксан керосин	25 75	40	4,9
			50	2,2
			60	2,15
			70	3,92

Как видно из табл.2, наилучшие характеристики достигаются при температуре 50-60°C.

Влияние времени пропитки на водопоглощение фиброцементных плит представлено в табл.3.

Таблица 3					
Способ насыщения составом	Компоненты состава	Содержание, мас. %	Время пропитки, ч	Температура сушки, °C	Водопоглощение, %
Пропитка	полифенилэтоксисилоксан керосин	75	1	60	9,5
			3	60	5,5
			5	60	3,3
		25	7	60	2,05
			9	60	2,05
			24	60	2,0
Вакуумирование	полифенилэтоксисилоксан керосин	75	3 мин	60	2,5
		25	5 мин	60	2,0
			7 мин	60	2,0

Из табл.3 следует, что наилучшие характеристики водопоглощения фиброцементных плит достигаются при их пропитке заявляемым составом в емкостях в течение 5,5-7 часов или в вакуумных камерах в течение 4-5 минут.

Фиброцементные изделия характеризуются высокими прочностными характеристиками в водонасыщенном состоянии, низким водопоглощением, а также низкой пористостью. Состав прост в изготовлении и нанесении, покрытие получается однородным и гарантирует хорошее качество покрытия при нанесении на фиброцементные изделия. Применение керосина, обладающего высокой проникающей способностью, способствует более глубокому

проникновению полифенилэтоксисилоксана вглубь изделия. Кроме того, малое содержание полифенилэтоксисилоксана в составе композиции позволяет существенно снизить стоимость полученных изделий.

Гидрофобизирующий состав для пропитки фиброцементных изделий, включающий пленкообразующий полимер, отличающийся тем, что он дополнительно содержит керосин, а в качестве пленкообразующего полимера - полифенилэтоксисилоксан, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полифенилэтоксисилоксан	25-75
керосин	25-75

Способ пропитки фиброцементных изделий гидрофобизирующим составом, включающий нанесение покрытия и сушку, отличающийся тем, что в качестве гидрофобизирующего состава используют состав по примеру 1, и нанесение покрытия осуществляют на открытом воздухе в течение 5,5-7 ч или вакуумированием в течение 4-5 мин, а сушку осуществляют при температуре 50-60°C до постоянной массы. Обработанные бетонные поверхности после нанесения на них указанной защитной композиции на 3 сут. укрывают влажной грубой тканью или полиэтиленовой пленкой.

Рассмотрим виды пористости бетонов. Бетон состоит преимущественно из двух типов пор - капиллярных и гелевых, заполняющихся водой. За счет различной эксплуатации выделяется несколько типов его влажности:

Сорбционный. Во время конденсации водяных паров из воздуха гелевые поры и микрокапилляры накапливают много влаги. Так как влага в воздухе постоянно претерпевает изменения из-за конденсации и испарения, влажность бетона также все время меняется. Сорбционной влажностью называется влажность, зависящая от влажности воздуха.

Часто изменениям влажности подвергаются только верхние слои, в то время как внутренние обычно не подвергаются изменениям.

Капиллярный подсос. Он характерен для тех зданий, которые немного погружены в воду. Что же касается бетона, находящегося на воздухе, то он всасывает влагу с помощью капиллярных пор. Чем больше пористость, тем выше уровень поднятия капилляров. Увидеть это в действительности можно в тех зданиях, которые, так или иначе, подвержены воздействию влаги. Бетон, который расположен в области капиллярного подсоса, более восприимчив к резкому перепаду температуры, в отличие от бетона находящегося под водой, или имеющий меньший процент влажности.

К испарению идет то количество воды, которое достигает верхнего уровня капиллярного подсоса. В случае, когда в ней присутствует соль, процесс испарения происходит до пересыщения. В результате этого происходит кристаллизация солей. С ее ростом повышается риск того, что конструкция может разрушиться.

Влажность, получаемая бетоном при выдерживании в воде, называется водопоглощением. В результате этого процесса все гелевые поры заполняются влагой, капиллярные - практически все (за счет того, что небольшая часть заменяется воздухом). Доля бетонного водопоглощения по массе составляет от 4 до 8%, по объему - от 9 до 18%. Заключительной характеристикой является бетонная (*открытая*) пористость, которая зависит от количества заземленного воздуха в воздушных порах (без капиллярного воздуха). В отличие от пор, которые подвергаются воздействию влаги, (наносящие большой вред бетону, разрушая его структуру и тем самым ухудшая его состояние), условно-замкнутые поры влияют на его свойства не так сильно.

Водопоглощение напрямую зависит от водоцементного отношения и объема цемента, содержащегося в образце, поэтому, чем эти показатели выше, тем большим водопоглощением обладает бетон. Во время отвердевания происходит уменьшение данного показателя. Водопоглощение - характеристика, позволяющая снизить уровень заземления в порах бетона. Определение водопоглощения происходит в результате медленного погружения в жидкость. Чем больше поры, тем быстрее поглощается влага. Увлажнение и насыщение отчасти снижают прочность образцов. Показатель размягчения бетона (другими словами отношение между прочностью сухого и погруженного в жидкость бетона) составляет от 0,85 до 0,89.

Как было сказано ранее, водопоглощение определяют путем сравнения показателей до и после погружения образцов в воду, а именно до того времени, пока их масса не увеличится за сутки менее чем на 0,1% от изначальной массы. Процесс водонасыщения может производиться с помощью кипячения на протяжении 4 часов в жидкости, если ее поверхностный слой больше хотя бы на 5 см. Объем, являющийся величиной водопоглощения, характеризуется, как капиллярная пористость бетона открытого типа.

Определение *сорбционной* влажности происходит следующим образом. Предварительно высушенный бетон измельчают (примерно по 25-35 г каждый), после чего их погружают в сосуд, в котором поддерживается определенная влажность воздуха - 98%. После этого ведется наблюдение за

его состоянием - кусочки образцов периодически вывешивают (как минимум раз в неделю) до того времени, пока их вес не достигнет стабильности.

ГОСТ 12730.3 «Бетоны. Метод определения водопоглощения».

Гидрофобные пропитки для бетонных конструкций исследованы, вдоль и поперёк, однако, эта проблема, по-прежнему, интересует исследователей, которые разрабатывают пропитки для различных климатических зон, в том числе с жарким климатом.

Несомненный интерес представляет диссертационная работа «Гидрофобно-кольматирующая пропитка бетона в условиях жаркого климата» Дахли Мохамеда, выполненная для условий Алжира. ХИСИ. Харьков. 1996 год.

Для северной части африканского континента, в частности для Алжира, характерным является *тропический* климат, особенность которого состоит в *небольшой влажности и высокой температуре в течение года*. Такие условия оказывают отрицательное влияние на качество строительных конструкций из монолитного бетона, как на ранних стадиях твердения (испарение влаги в сухой период или переувлажнение в период дождей), так и в процессе эксплуатации (попеременное действие нагрева и увлажнения).

Эффективность пропиток для монолитного и конструкционного бетонов в условиях эксплуатации существенно зависит от продолжительности сохранения сплошности покрытия, а также качества адгезионного контакта пропитки с поверхностью конструкции. Для конструкций из монолитного бетона (железобетона), особенно тех, которые характеризуются большой площадью открытой поверхности (покрытия ирригационных сооружений, производственных зданий различного назначения и т.п.) применение такого рода изоляции связано с большими энергетическими и материальными затратами при ограниченном периоде действия защитного эффекта, рассчитанного на период строительства.

Многообещающей, с инженерной точки зрения, может оказаться поверхностная пропитка, способ выполнения которой предусматривает включение ее в традиционный технологический цикл бетонирования, а ее действие сохраняется длительное время, соизмеримое с периодом эксплуатации.

Оценим влияние климатических условий на состав и способы защиты влажности в условиях эксплуатации бетонных конструкций.

Рассмотрим результаты экспериментальной работы «Разработка для районов с жарким климатом рецептуры пропиточной композиции на основе высокомолекулярных углеводов и определение технологических параметров малоэнергетического способа поверхностной пропитки строительных конструкций из монолитного бетона», предусматривающие

сохранение бетонной смесью и бетоном нормальных влажностных свойств в ранний период структурообразования, а также обеспечение пропитанным бетоном эксплуатационных характеристик длительного действия. Для достижения поставленной цели возникла необходимость решения следующих задач:

На основании экспериментов проведены расчеты температуры нагрева наружной поверхности бетона строительных конструкций, в зависимости от максимальной температуры воздуха, характерной для климатических зон Алжира в соответствии с "Атласом государственной климатической классификации".

Предложен механизм формирования гидрофобно-кольматирующего эффекта при *термоградиентной пропитке* цементного бетона композициями на основе высокомолекулярных углеводородов и кубового остатка синтетических жирных кислот с учетом изменения внутреннего давления на ранних стадиях гидратационного структурообразования цементно-водной смеси.

Комплексом методов изучены физико-химические и физико-механические свойства цементного бетона, с пропиткой композицией из петролатума и кубового остатка синтетических жирных кислот (C_{20} и более), осуществленной на оригинальной лабораторной установке для термоградиентной пропитки.

Определены технологические параметры процесса пропитки в оптимальных диапазонах температуры, количества модифицирующей добавки к петролатуму и времени предварительного выдерживания, которые соответствуют реальной эффективности (глубине пропитки).

С участием автора изготовлен ряд приспособлений для безвоздушного нанесения пропиточной композиции на поверхность свежееуложенного бетона, а также разработаны "Рекомендации по обеспечению стойкости бетона инсоляционной поверхностной пропиткой композицией из модифицированного петролатума". Инсоляция – это облучение поверхности солнечной радиацией.

Проникновение в бетон означает отсутствие на поверхности бетона какой-либо пленки. При этом материал либо способен упрочнять бетон на глубину проникновения, либо выполняет другую функцию (например, гидроизолирует).

Чтобы упрочнить поверхностный слой пропитываемый состав должен либо:

а) полимеризоваться в порах бетона, и иметь такую собственную прочность, чтобы 5-10% объема занятого полимеризованной пропиткой существенно

увеличивали прочность оставшихся 90-95 % объема, который занимает бетон (итоговая прочность будет сложным среднеарифметическим значений собственной прочности материалов, в нашем случае бетона и пропитки); б) пропитка должна, каким-то образом, реагировать с веществами, содержащимися в бетоне, с образованием химических веществ, «естественным» образом увеличивающих прочность конструкции.

В холодных, арктических зонах применяют высокопрочные бетоны (ВПБ). Возведение конструкций в условиях низких отрицательных температур Арктических широт может быть основано, на имеющемся в России опыте строительства высотных зданий и других уникальных сооружений с учетом специфики производства работ на удалении от материковой части.

В НИИЖБе имеется положительный опыт возведения конструкций из высокопрочных бетонов при температуре окружающей среды – 30...35 градусов Цельсия с перекачиванием бетонной смеси насосами на высоту до 300 м.

Бетоны, нового поколения, применяемые в современном строительстве в условиях отрицательных температур, приведены ниже.

- Высокопрочные бетоны High-Strength Concrete (HSC).
- Бетоны с улучшенными деформационными характеристиками Shrinkage compensated Concrete.
- Самоуплотняющиеся бетоны Self-Compacting Concrete.
- Бетоны низкой проницаемости и высокой коррозионной стойкости, не требующие «вторичной» защиты.
- Сверхвысокопрочный бетон Ultra High-Strength Concrete (UHSC).
- Порошковые бетоны Reactive powder Concrete.
- Порошково-активированные бетоны, называемые Reactive Powder Concrete. Учебное пособие / М., 2014. – 496с. Величко Е.Г., Дыкин И.В. Многоуровневая дисперсно-гранулометрическая модификация цементных систем. Это относится, прежде всего, к порошковым бетонам (ПБ), изготавливаемым из тонкозернисто-порошковых сухих смесей. В таких смесях содержится 50-60% порошкового компонента (цемент, молотая горная порода, микрокремнезем) и 40-50% тонкозернистого (кварцевый песок фракции 0,1-0,6 мм).
- Порошково-активированные бетоны, называемые Reactive Powder Concrete. Учебное пособие / М., 2014. – 496с. Величко Е.Г., Дыкин И.В. Многоуровневая дисперсно-гранулометрическая модификация цементных систем. Это относится, прежде всего, к порошковым бетонам (ПБ), изготавливаемым из тонкозернисто-порошковых сухих

смесей. В таких смесях содержится 50-60% порошкового компонента (цемент, молотая горная порода, микрокремнезем) и 40-50% тонкозернистого (кварцевый песок фракции 0,1-0,6 мм).

- Бетон без макродефектов Macro Defect-Free Concrete.
- Прочность на сжатие МПа Бетоны с компенсированной усадкой или с расширением.
- Бетоны с повышенной термической трещиностойкостью.
- Высокоподвижные самовыравнивающиеся смеси стабильной консистенции не требующие виброуплотнения

Требования к бетону. Марка по водонепроницаемости, выше W18. Прочность при сжатии, выше 150 Мпа.

Требования к мелкозернистым бетонам.

Мелкозернистые бетоны с пористостью, менее 1%, без макродефектов, прочностью при сжатии выше 150 МПа.

- Элементы каркасов высотных зданий, конструкции мостов, теплотрасс и др.
- Протяженные монолитные конструкции. Массивные фундаментные плиты и конструкции.
- Густоармированные конструкции сложной конфигурации.
- Подземные сооружения, эксплуатируемые в условиях агрессивного воздействия жидких сред.
- Специальные конструкции и элементы, например, опоры морских буровых платформ в северных широтах.
- Мелкообъемные элементы, ограждающие конструкции и детали

Мелкообъемные элементы и детали.

Концепция производства и защиты бетонов в условиях Крайнего Севера заключается в следующем:

1. Технология производства бетонных смесей и бетонов, основанная на использовании готовых модифицированных сухих смесей с повышенным энергетическим потенциалом, обеспечивающим требуемую прочность в предельно сжатые сроки (не более 3 суток) с минимальными материальными затратами на месте изготовления.

2. Высокие физико-технические характеристики бетонов высокая ранняя прочность, низкая проницаемость для воды и газов, низкие усадка и ползучесть, повышенная коррозионная стойкость и долговечность, т.е. свойства, сочетание которых обеспечивает высокую надежность конструкций.

3. Выдерживание бетона в конструкциях осуществляется с использованием «метода термоса», с кратковременным принудительным электропрогревом (не более 3 суток).

Применение гидрофобных пропиток для бетона:

- складские помещения;
- цеха;
- автомойки;
- промышленные насосные узлы;
- станции технического обслуживания;
- подземные паркинги;
- животноводческие комплексы;
- бетонные площадки без укрытий;
- цокольные уровни зданий;
- убежища;
- овощехранилища.

Диссертационная работа, Мяндина Александра Титовича (Ленинград, Политех. 1984) посвящена решению проблемы повышения долговечности мелкозернистого бетона, предназначенного для эксплуатации в суровых условиях Крайнего Севера, за счёт пропитки его жидким стеклом. Это позволит использовать для приготовления мелкозернистого бетона мелкие местные пески, уменьшить расход цемента, отказаться от привозного дорогостоящего крупного заполнителя. Использование углекислого газа для отверждения жидкого стекла в поровом пространстве бетона решает проблему использования отходов различных производств, содержащих этот газ, и тем самым будет способствовать охране окружающей среды.

Для практического использования разработанной технологии составлено "Руководство по применению бетонов, пропитанных жидким стеклом, в нефтегазопромысловом строительстве (Р 408-80)", утверждённое Главкомгазнефтьстроем Министерства строительства предприятий нефтяной и газовой промышленности СССР.

Настоящее Руководство разработано к главе СНиП III-15-76 «Бетонные и железобетонные конструкции монолитные».

Руководство разработано впервые и включает как основные положения ранее изданных инструктивных документов по отдельным способам зимнего бетонирования — по электротермообработке бетона, по термосному выдерживанию бетона, по электропрогреву бетонов, содержащих противоморозные добавки, по бетонированию в термоактивной опалубке, по применению бетонов с противоморозными добавками, так и результаты научных исследований последних лет в области зимнего бетонирования, конструкторских разработок и передовой производственный опыт.

В Руководстве приведены материалы по всем способам зимнего бетонирования, применяемым в нашей стране, как безобогревным способом, так и с прогревом бетона, прежде всего по способам электротермообработки, которые обуславливают меньшие затраты топливно-энергетических ресурсов на 1 м³ бетона, чем другие виды тепловой обработки. Впервые изложены данные по бетонированию в тепляках; тепловой обработке с применением нагревательных элементов, размещенных в бетоне; по замоноличиванию стыков с разными способами выдерживания бетона; по технологическим особенностям бетонных работ в условиях Крайнего Севера и приведены данные для обоснованного выбора на основе технико-экономических критериев оптимального способа зимнего бетонирования в конкретных условиях строительства.

В Руководстве рассмотрены вопросы механизации и автоматизации операций при зимнем бетонировании и снижения их трудоемкости, а также снижения расхода энергии на тепловую обработку бетонов.

ВСН 336-74 Инструкция по бетонированию конструкций тяжелых морских причалов, возводимых в условиях низкотемпературной среды.
Москва -1977

В настоящей инструкции приведены составы бетона, способы их приготовления и укладки, а также методы выдерживания бетона при сооружении свай в металлических оболочках опор глубокого заложения и пролетных строений тяжелых морских причалов в условиях низкотемпературной среды.

Инструкция составлена лабораторией высотных и специальных сооружений (руководитель канд. техн. наук Б.Д. Тринкер, ст. научный сотрудник канд. техн. наук В.А. Швыряев) и лабораторией теплофизических исследований (руководитель канд. техн. наук И.Б. Заседателев, ст. инженер И.В. Дудников) ВНИПИ Теплопроект, лабораторией вибрации и специальных строительных работ ВНИИГС (ст. научный сотрудник канд. техн. наук И.Р. Арабаджян) при участии института Фундаментпроект гл. УП, главный специалист Д.М. Лукацкий) на основании результатов лабораторных, стендовых, производственных исследований и опыта сооружения тяжелого морского

причала. Вот такие научные силы были привлечены к разработке нормативно технической документации, а теперь мы можем только использовать наработки прежних лет.

Патент РФ № 2676644. Гидрофобное полимерное покрытие.

Покрытие относится к гидрофобным композициям с высокими влагозащитными свойствами и минимальной адгезией снега и льда к поверхности элементов конструкций сложных технических систем, в первую очередь авиационной техники, предназначенной для базирования и эксплуатации в регионах холодного климата, включая Арктику.

Предотвращение образования льда заключается в его временной задержке, а также уменьшении температуры замерзания воды, таким образом, чтобы ее конденсат мог скатываться с поверхностей до момента формирования льда благодаря внешним факторам: силе тяжести, порыву ветра, центробежной силе. Для снижения адгезии воды и льда, к защищаемым от обледенения поверхностям, используют *полимерные покрытия, обладающие низкой поверхностной энергией, и не образующие ковалентные химические связи с водными средами.*

Классифицировать такие покрытия можно, как гидрофильные, гидрофобные, супер гидрофобные. Нанесение таких химических веществ, как пропилен- и этиленгликоль, использовалось ранее для понижения температуры замерзания воды. Однако, вследствие их гидрофильности возникает сильная адгезия между поверхностью и водой, что препятствует удалению конденсированной воды.

В связи с этим наиболее целесообразно *применение гидрофобных поверхностей с низкой поверхностной энергией*, т.к. наличие большого краевого угла смачивания ($>120^\circ$) облегчает скольжение капли воды по поверхности.

Основу данных типов покрытий составляют *фторполимеры, органические силиконы, фторалкилсиланы и жирные кислоты.*

Особого внимания заслуживают синтетические материалы - фторполимеры (ФП), которые составляют особый класс высокомолекулярных соединений, нашедших широкое применение во многих отраслях в составе протекторных, гидрофобных, трибологических, электроизоляционных и биоинертных материалов. Они используются при получении покрытий для металлических, керамических и других изделий, а также в качестве гидрофобных добавок в лакокрасочные материалы (ЛКМ) для улучшения эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий (ЛКП). Однако, *высокая молекулярная масса* ФП (в базовом политетрафторэтилене (ПТФЭ) достигает нескольких миллионов),

их стойкость при воздействии большинства растворителей, высокие температура и вязкость расплавов, плохая адгезия к твердым поверхностям приводят к ряду технологических проблем при создании покрытий на их основе.

Все эти недостатки политетрафторэтилена ограничивают применение материала. Стоит также отметить, что современные технологии ФП исчерпали свой потенциал, и идет поиск новых форм фторполимеров, технологических приемов, устраняющих отмеченные ограничения.

По этой причине, несомненный интерес для создания гидрофобных покрытий представляет использование в их рецептуре в качестве гидрофобизирующих добавок, *фторолигомеров*. Длина их цепи включает несколько десятков ($\sim 20-30$) звеньев $-CF_2-$. К ним можно отнести: *фторпарафины*, низкотемпературные фракции ультрадисперсного порошка ПТФЭ марки ФОРУМ[®], теломерные растворы тетрафторэтилена (ТФЭ). Эти материалы более пластичны, легче наносятся на твердые шероховатые поверхности, к ним применимы жидкофазные способы нанесения покрытий через теломерные растворы и невязкие расплавы фторпарафинов, получаемые при доступных температурах 100...200°C. Применение фторолигомеров позволяет решить важный вопрос переработки отходов производства и создания тонких слоев (до 10 нм) гидрофобных покрытий.

К недостаткам известной композиции можно отнести не технологичный способ получения супергидрофобного покрытия, а именно горячая сушка (отверждение покрытия при температуре 185-190°C в течение 15-20 мин), что недопустимо в случае ремонтного варианта или полевых условиях эксплуатации.

Технической задачей является разработка покрытия на основе фторсополимерного пленкообразующего, модифицированного теломером тетрафторэтилена, обладающей высокими гидрофобными свойствами (краевой угол смачивания $>120^\circ$) при малом гистерезисе смачивания и низкой адгезии льда к поверхности элементов конструкций.

Технический результат заявленного изобретения заключается в создании гидрофобного полимерного покрытия, обладающего углом смачивания $>120^\circ$ и низкой адгезией льда к поверхности элементов конструкций.

Для достижения заявленного технического результата предложено гидрофобное полимерное покрытие, которое содержит полимерный пленкообразователь и порошковый компонент. При этом дополнительно включает раствор акрилового сополимера в смеси органических растворителей бутилацетат/ацетон/толуол. В качестве полимерного пленкообразователя используется фторсополимерный пленкообразователь на

основе трифторхлорэтилена и винилиденфторида модифицированный теломером тетрафторэтилена и нанодисперсным диоксидом кремния в смеси органических растворителей бутилацетат/этилацетат/ацетон/толуол. В качестве порошкового компонента используется перфторированный порошковый ускоритель - низкомолекулярный фторпарафин, при следующем соотношении компонентов, масс. ч.:

Акриловый сополимер 20-30 фторсополимерный пленкообразователь на основе трифторхлорэтилена и винилиденфторида 17-27 Теломер тетрафторэтилена 4-14 Фторпарафин 25-35 Бутилацетат 35,9-

46 Этилацетат 10-20 Ацетон 14-24 Тoluол 10-20 Диоксид кремния 0,5-5

Предпочтительное соотношение в смеси растворителей бутилацетат/этилацетат/ацетон/толуол составляет 50:15:20:15 в масс. ч.

Заявлен также способ нанесения гидрофобного полимерного покрытия, включающий подготовку поверхности, нанесение акрилового слоя толщиной 10-15 мкм, последующую сушку при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 0,5-1 ч, нанесение гидрофобного полимерного слоя на основе модифицированного теломером тетрафторэтилена фторсополимерного пленкообразователя в 2 слоя, толщиной 25-30 мкм с межслойной сушкой при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 1 часа и сушкой второго слоя при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 1,0-1,5 ч. и нанесение фторпарафинового слоя при температуре 183°C , толщиной слоя 2-5 мкм.

Раствор акрилового сополимера (например, БМК-5, АС, С-38 или АСМ-115) в смеси органических растворителей бутилацетат/ацетон/толуол представляет собой акриловый слой, который обеспечивает высокую адгезионную прочность фторопластового покрытия к защищаемой поверхности (субстрату).

Фторсополимерный пленкообразователь модифицированный теломером тетрафторэтилена представляет собой 20%-ый раствор фторсополимера (например, марки Ф-32Л или Ф-42Л) на основе трифторхлорэтилена и винилиденфторида, модифицированный теломером тетрафторэтилена (ТФЭ) и нанодисперсным диоксидом кремния (например, Аэросил R-812, R-812S или R-972) в смеси органических растворителей бутилацетат/этилацетат/ацетон/толуол. Предпочтительно соотношение в смеси растворителей бутилацетат/этилацетат/ацетон/толуол составляет 50:15:20:15 в масс. ч. образует влагозащитный слой.

Расплав низкомолекулярного фторпарафина в виде порошка с температурой плавления фторпарафина 183°C представляет гидрофобный наружный слой (фторпарафиновый). Расплав фторпарафина получают при температуре 183°C , толщиной 2-5 мкм. Модифицированный теломером тетрафторэтилена

фторсополимер и фторпарафиновый слой, обеспечивают в составе гидрофобного полимерного покрытия низкую поверхностную энергию покрытия, из-за особенностей молекулярного строения фторполимера и наличие групп $-C_2F_4-$ и большим содержанием концевых CF_3 - групп. Низкая поверхностная энергия покрытия обеспечивает ему высокие гидрофобные свойства ($KUC > 120^\circ$) и низкую адгезию льда (7 Н/см) к покрытию.

Гидрофобное полимерное покрытие имеет наноразмерную шероховатую текстуру поверхности, обладает низкой проницаемостью для паров воды - коэффициент диффузионной проницаемости (P) слоя составляет $0,69 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{см} / (\text{см}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{атм.})$ при градиенте давлений $0,03 \text{ атм.}$ и температуре 30°C .

Заявленное гидрофобное полимерное покрытие представляет собой слоистое покрытие, которое получают следующим образом. На подготовленную поверхность, предварительно зашкуренную и обезжиренную, наносят акриловый слой толщиной $10-15 \text{ мкм}$, представляющий собой раствор сополимера в смеси органических растворителей. В качестве растворителей предпочтительно используют бутилацетат/ацетон/толуол.

После чего производят сушку при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение $0,5-1 \text{ ч.}$ Далее наносят влагозащитный слой на основе фторсополимерного пленкообразователя модифицированного теломером тетрафторэтилена в два слоя толщиной $25-30 \text{ мкм}$ с межслойной сушкой при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение часа и сушкой второго слоя при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение $1,0-1,5 \text{ ч.}$ После чего наносят перфторированный порошковый компонент при температуре 183°C , толщиной $2-5 \text{ мкм}$, который представляет фторпарафиновый слой, Обеспечивающий высокие гидрофобные свойства: $KUC > 120^\circ$ и низкую адгезию льда к покрытию.

Пример 1

1. На подготовленную поверхность материала наносили акриловый слой толщиной $10-15 \text{ мкм}$. после чего осуществляли сушку при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение $0,5-1 \text{ ч.}$ После чего наносили гидрофобный полимерный слой на основе модифицированного теломером тетрафторэтилена фторсополимерного пленкообразователя в 2 слоя, толщиной $25-30 \text{ мкм}$ с межслойной сушкой при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 1 часа и сушкой второго слоя при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение $1,0 \text{ ч.}$ В качестве гидрофобного полимерного пленкообразователя использовали 20%-ый раствор фторсополимера в смеси органических растворителей бутилацетат, этилацетат, ацетон, толуол при соотношении в смеси растворителей бутилацетат/этилацетат/ацетон/толуол $50:15:20:15$ в масс. ч. В раствор фторсополимера марки Ф-32Л марки "Н" вводили определенное количество теломера тетрафторэтилена и нанодисперсного диоксида кремния "Аэросил

R-812" (согласно табл.1). При нанесении покрытия методом пневматического распыления, рабочую вязкость фторсополимера довели бутилацетатом. Получили однородное, равномерное по толщине покрытие, без морщин, кратеров и посторонних включений, краевой угол смачивания составляет 120,4°.

Пример 2

Покрытие наносят аналогично примеру 1. Отличие состоит в том, что в объем гидрофобного полимерного пленкообразователя - фторсополимера Ф-32Л марки "Н" вводят количество теломера тетрафторэтилена и гидрофобного нанодисперсного диоксида кремния "Аэросил R-812" согласно таблице 1. Сушку покрытия осуществляют при комнатной температуре в течение 1,5 ч. Получили однородное, равномерное по толщине покрытие, без морщин, кратеров и посторонних включений, краевой угол смачивания составляет 121,5°.

Пример 3

Покрытие готовят аналогично примеру 1. Отличие состоит в том, что в 20%-ый раствор фторсополимера Ф-32Л марки "Н" вводят другое количество теломера тетрафторэтилена и гидрофобного нанодисперсного диоксида кремния (Аэросил R-812) (согласно табл. 1). Сушка покрытия при комнатной температуре в течение 1,3 ч. Получили однородное, равномерное по толщине покрытие, без морщин, кратеров и посторонних включений, с краевым углом смачивания 124°.

Пример 4

Покрытие готовят аналогично примеру 1 (согласно таблице 1). Отличие состоит в том, что на гидрофобное покрытие наносят фторпарафиновый слой ППУ-180, толщиной 2-3 мкм. Краевой угол смачивания составляет 135°.

Пример 5 (прототип)

В качестве гидрофобного полимерного пленкообразователя использовали фторуретановую эмаль "Винифтор", 100 г, в который добавляли 13 г отвердителя "Десмодур 75", и довели композицию до необходимой вязкости путем добавления 10 г растворителя "о-ксилол". Затем композицию наносили пневматическим распылением толщиной слоя от 120 до 250 мкм на алюминиевую пластинку. Далее, на не отвержденную поверхность электростатическим распылением наносили предварительно приготовленную порошковую смесь (при соотношении 20:1) из расчета 15 г смеси на 1 м поверхности, образуя на ней второй (внешний) слой. После этого формируют покрытие при температуре 85°C в течение 3 ч.

В таблице №1 приведены составы заявленного покрытия и прототипа, в таблице №2 - свойства заявленного покрытия и прототипа.

Таблица № 1

Наименование компонентов	1	2	3	4	5 (прототип)
Акриловый сополимер (БМК-5)	20	23	27	30	-
Фторсополимер (Ф-32Л марки "Н")	17	21	24	27	-
Фторуретан «Винифтор»	-	-	-	-	100
Флуралит	-	-	-	-	20
Теломер тетрафторэтилена	4	8	12	14	-
Десмодур 75	-	-	-	-	13
Фторпарафин (ППУ-180)	25	29	32	35	-
Бутилацетат	35,9	40	43	46	-
Этилацетат	10	14	17	20	-
Ацетон	14	16	20	24	-
Толуол	10	14	17	20	-
О-ксилол	-	-	-	-	10
Диоксид кремния (аэросил R-812)	0,5	2,5	3,5	5	1

Таблица № 2

Показатель	1	2	3	4	5 (прототип)
Краевой угол смачивания, град	120,4	121,5	124	135	-
Адгезия льда к поверхности покрытия, Н/см ²	12	11	10	7	-
Адгезия, балл	1	1	1	1	1
Влагопоглощаемость пленки, %, не более	0,40	0,39	0,38	0,35	-
Прочность при изгибе по прибору ШГ-1, мм, не более	1	1	1	1	1
Твердость покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ-2124, отн. ед., не менее	0,2	0,2	0,3	0,3	-
Время высыхания покрытия до степени 3 при температуре (20 ± 2) °С, ч, не более	1	1	1	1	24
Толщина покрытия, мкм	25-30	25-30	35-40	40-50	120-250

Как следует из результатов, представленных в таблице 2, заявленное изобретение обеспечивает время высыхания покрытия при комнатной температуре (20±2°C) не более 1 часа. Покрытие имеет низкую проницаемостью для паров воды - влагопоглощаемость пленки составляет 0,35%, высокий краевой угол смачивания (угол смачивания составляет >120°), низкую адгезию льда к поверхности покрытия 7 Н/см². Заявленное

покрытие обладает высокими адгезионными и физико-механическими свойствами при толщине покрытия не более 50 мкм.

Краска противообрастающая Intersleek 425 компании AKZO NOBEL COATINGS INT BV, Нидерланды, имеющая низкую поверхностную энергию [патент WO 2008132195]. Недостатком данной краски является недостаточная долговечность (4,5 года) и гидрофобность покрытия (краевой угол смачивания не более 100°).

Задачей предлагаемого изобретения является повышение краевого угла смачивания за счет повышения гидрофобности и скользких свойств и, как следствие, повышение срока службы покрытия.

Патент РФ № 2441045. Патентообладатель действующий. Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт лакокрасочных покрытий с опытным машиностроительным заводом "Виктория" (RU). (ОАО НИИ ЛКП с ОМЗ "Виктория").

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПРОТИВООБРАСТАЮЩЕЙ ЭМАЛИ С УГЛЕРОДНЫМ НАНОВОЛОКНОМ

Способ получения супергидрофобной эмали, обеспечивающей защиту от коррозии и обрастания изделий морской техники, гидросооружений, энергетических установок на срок не менее 5,5 лет.

Состав эмали включает силикон эпоксидную гибридную смолу, отверждаемую аминсиланами, пигменты и наполнители, поверхностно-активное вещество, нанодисперсный оксид кремния, вспомогательные вещества (деаэратор, добавка для розлива) и растворитель. Для обеспечения высокой гидрофобности окрашенной поверхности эмаль дополнительно содержит углеродное нановолокно и фторсилан.

Технический результат - высокие противокоррозионные свойства, безбицидная защита от обрастания, высокие гидрофобные и скользкие свойства покрытия.

Значительно повысить антикоррозионные свойства покрытия возможно путем применения углеродных нанотрубок [патент RU 2312875]. Лакокрасочное покрытие многослойное и содержит от 10 объемных % до 48 объемных % углеродных нанотрубок. Однако краевой угол смачивания покрытия, содержащего углеродные нанотрубки, составляет лишь 88-90°.

Известно также, что при применении различных гидрофобизирующих агентов на гладких поверхностях можно достичь краевых углов менее 120°. Для получения материалов с большими краевыми углами необходимо использовать совместное влияние шероховатости поверхности и химической структуры.

[Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. Успехи химии. 2008. №77(7). С.619-638].

Соотношения компонентов, мас. %:

Силикон эпоксидная гибридная смола	68,5-86,5
Отвердитель аминосилан	15-19
Пигменты и наполнители	0-9
Поверхностно-активное вещество	0,1-0,6
Нанодисперсный оксид кремния	1,0
Вспомогательные вещества (деаэратор, добавка для розлива)	1,3
Углеродное нановолокно	0,25-2
Фторсилан	1-10
Растворитель	Остальное

Патент РФ № 2572974. Патентообладатель Закрытое акционерное общество "Научно-технический центр "Электросети"

КОМПОЗИЦИЯ СУПЕРГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ НЕЕ

Композиция относится к области химии, а именно к полимерным лакокрасочным материалам, образующим на защищаемой поверхности после высыхания супергидрофобное покрытие, и способам получения супергидрофобного покрытия, которое может быть использовано для защиты различных конструкций и сооружений строительства, транспорта и энергетики, эксплуатируемых в условиях открытого выпадения климатических осадков в виде дождя, снега, тумана, от обледенения, коррозии.

Композиция супергидрофобного покрытия включает в качестве гидрофобного пленкообразователя жидкий гидрофобный полимерный пленкообразователь на основе фторуретановой эмали «Винифтор», гидрофобный материал в виде порошковой смеси микро- и наночастиц микронного фторопласта 4 «Флуралит» с модифицированным силанами нанодисперсным диоксидом кремния Аэросил R-812, взятых при соотношении 20:1, отвердитель «Десмодур 75» и растворитель о-ксилол, при следующих соотношениях ингредиентов, мас. ч.: гидрофобный пленкообразователь - 100, гидрофобный материал в виде порошковой смеси - 10-50, отвердитель «Десмодур 75» - 13, растворитель о-ксилол - 10. В способе получения супергидрофобного покрытия предварительно готовят порошковый компонент путем интенсивного смешивания микро-

и наночастиц микронного фторопласта 4 «Флуралит» с нанодисперсным диоксидом кремния Аэросил R-812. Затем смешивают жидкий гидрофобный полимерный пленкообразователь на основе фторуретановой эмали «Винифтор» с отвердителем «Десмодур 75» и доводят смесь до заданной вязкости путем добавления в нее растворителя о-ксилола. Полученный гидрофобный материал наносят пневматическим распылением на защищаемую поверхность и после этого на не отвержденную поверхность гидрофобного слоя наносят электростатическим распылением предварительно подготовленный порошковый компонент. После отверждения получают супергидрофобное покрытие, характеризующееся краевым углом смачивания не менее 153° и сроком службы покрытия не менее 10 лет.

Актуально для России, где зима составляет порядка шести и более месяцев в году. Так, например, налипание гололедно-изморозевых отложений (далее ГИО) на поверхности приводит к нарушению технологических процессов, невозможности проведения сборочных работ, утяжеляет конструкции, вплоть до их разрушения, представляет опасность при эксплуатации и требует большой затраты труда для сбрасывания льда и снега, налипающих на такие поверхности.

В последние годы для снижения накопления ГИО стали активно разрабатывать и применять физико-химические методы. Применение таких методов в основном направлено на решение двух задач. Это, во-первых, снижение накопления ГИО за счет предотвращения/замедления перехода переохлажденных капель воды, попадающих на конструкционные элементы, в твердое состояние с последующим их удалением с поверхности под действием гравитационных сил и колебаний различной природы. Вторая задача - снижение адгезии воды и ГИО к поверхностям, что также облегчает удаление ГИО с поверхностей под действием собственного веса или при ветровой нагрузке.

Данные исследований приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Свойства покрытий

№	Материал	Краевой угол, °	Эриксен, мм	Твердость по карандашу	Адгезия, балл	Прочность при изгибе, мм	Удар Прямой/Обра- тный, см
1	Винифтор, отверждение при 85°C	92	6	3Н	2	5	100/70
2	Винифтор толщина слоя от 50 до 120 мкм + слой порошковой смеси, отверждение при 85°C	145 затем 92	4	3Н	2	5	100/20
3	Винифтор толщина слоя от 120 до 250 мкм + слой порошковой смеси, отверждение при 85°C	155	0,5	4Н	2	35	100/5
4	Винифтор толщина слоя от 120 до 250 мкм + слой порошковой смеси, отверждение при 25°C	153	8*	2Н	1	1	100/100

*До разрушения материала субстрата (алюминия)

Анализ результатов испытаний, приведенных в таблице 1, показывает, что полученное супергидрофобное покрытие в Примере 4 отличается улучшенными физико-механическими характеристиками и высокими антиобledenительными свойствами.

Важной характеристикой супергидрофобного покрытия является износостойкость покрытия и, как следствие, срок его службы. Были проведены испытания износостойкости полученного супергидрофобного покрытия и известного покрытия из Винифтора. Для исследования был использован специальный прибор.

Металлическую пластинку с покрытием из Винифтора и алюминиевую пластинку с супергидрофобным покрытием из примера 4 помещали в зажим. При этом участок пластинки, помещенный в зажим,

предварительно освобождают от покрытия и тщательно зачищают. Скребок крепят в зажиме, на штифт головки ставят груз массой 331 г. Затем шатун со скребком опускают на пластинку и включают двигатель прибора. В результате испытаний стойкость к истиранию выражается числом двойных ходов, с учетом толщины покрытия. В таблице 2 приведены результаты испытаний.

Стойкость к истиранию исследуемых покрытий

Таблица 2

Наименование образца	Толщина, мкм	Число двойных ходов	Износ, дв. ход/мкм
Покрытие из Винифтор	95-100	5000-6300	57
Супергидрофобное покрытие (Пример 4)	140-160	4500-5500	36

Стойкость к износу покрытия, полученного из Винифтора, составляет 57 дв.ход/мкм стойкость супергидрофобного покрытия из Примера 4 к износу снижается и составляет 36 дв.ход/мкм. Снижение стойкости к износу у супергидрофобного покрытия по сравнению с покрытием, полученным из чистого Винифтора, обусловлено существенной шероховатостью поверхности. Известно, что срок службы покрытия из Винифтора составляет 15-25 лет, следовательно, при тех же самых условиях эксплуатации, исходя из данных по значению износа в таблице 2, можно утверждать, что срок службы исследуемого покрытия будет не менее 10 лет.

Предлагаемое супергидрофобное покрытие и технология его создания отличаются технологичностью, невысокой стоимостью, доступностью технологического оборудования, возможностью нанесения на различные поверхности, в том числе на поверхности объектов, находящихся в эксплуатации без их демонтажа. Полученные покрытия отличаются долговечностью и повышенной износостойкостью поверхностного супергидрофобного слоя.

Выводы по разделу:

1. Гидрофобизатор для бетона — это специальный химический состав, позволяющий обеспечить надежную защиту любых поверхностей от воздействия влажной среды при помощи химических добавок или пропиток, называемых — **гидрофобизаторы**. **Гидрофобизация** позволяет образовывать тончайшую пленку на поверхности материала, которая препятствует проникновению влаги вглубь конструкции.

2. Климатические зоны влияют на состав и способ гидрофобизации.

3. В зоне холодных температур, например, в Арктике, есть природные мелкие пески. Крупный заполнитель отсутствует. На основе сравнительных

данных целесообразно использовать порошковые мелкозернистые бетоны с механоактивированным цементом.

4. В холодных климатических зонах рекомендованы гидрофобные пропитки для защиты влаги в бетоне, которые являются супер гидрофобными покрытиями с антиобледенительными свойствами.

5. В жарких климатических зонах рекомендованы гидрофобные пропитки для *тропического* климата, особенность которого состоит в *небольшой влажности и высокой температуре в течение года*. Такие условия оказывают отрицательное влияние на качество строительных конструкций из монолитного бетона, как на ранних стадиях твердения (испарение влаги в сухой период или переувлажнение в период дождей), так и в процессе эксплуатации (попеременное действие нагрева и увлажнения).

6. Многообещающей, с инженерной точки зрения, может оказаться **поверхностная пропитка**, способ выполнения которой предусматривает включение ее в традиционный технологический цикл бетонирования, а ее действие сохраняется **длительное время, соизмеримое с периодом эксплуатации**.

7. Предложен механизм формирования гидрофобно-кольматирующего эффекта при *термоградиентной пропитке* цементного бетона композициями на основе высокомолекулярных углеводородов и кубового остатка синтетических жирных кислот с учетом изменения внутреннего давления на ранних стадиях гидратационного структурообразования цементно-водной смеси.

8. Предложен механизм формирования гидрофобно-кольматирующего эффекта при *термоградиентной пропитке* цементного бетона композициями на основе петролатума и кубового остатка синтетических жирных кислот (C_{20} и более), с учетом изменения внутреннего давления на ранних стадиях гидратационного структурообразования цементно-водной смеси.

9. Разработаны "Рекомендации по обеспечению стойкости бетона с инсоляционной поверхностной пропиткой композицией из модифицированного петролатума". Инсоляция – это облучение поверхности солнечной радиацией.

10. Данные выводы сделаны на основе рассмотренных работ в области гидрофобизации бетона и не являются окончательными. Продолжение «Правила 2» следует.