

УДК 666.974

О.Л. Фиговский, Д.А. Бейлин

Polymate Ltd

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ СИЛИКАТНЫЙ ПОЛИМЕРБЕТОН

Введением специальных органических силикатных добавок, таких как тетрафурфурилоксисилан получен оптимальный состав силикатного полимербетона, обладающий повышенной прочностью, долговечностью, плотностью и трещиностойкостью. Исследована диффузионная проницаемость бетона и его химическая стойкость в различных агрессивных средах.

Ключевые слова: силикатный полимербетон, добавки, silicate polymer concrete, тетрафурфурилоксисилан, фурфуриловый спирт, наноструктура.

Известно, что силикатный полимербетон (СПБ) состоит из связующего, отвердителя, полимерной добавки, мелкого и крупного наполнителя. Водорастворимый силикат натрия или калийное стекло с плотностью 1,38...1,4 г/см³ применяется в качестве связующего. Технический кремнефтористый натрий используется в большинстве случаев в качестве отвердителя. Наполнителями служат природные или искусственные материалы, обладающие высокой, не менее 90 % кислотостойкостью, в частности, диабазы, базальты, граниты, андезиты и т.д.

СПБ обладает рядом важных эксплуатационных характеристик: высокой плотностью, огнестойкостью, сопротивлением к воздействию кислот, благодаря которым находит широкое применение в качестве облицовочного материала химических аппаратов и установок. Однако серьезным недостатком этих бетонов является их малая долговечность и высокие усадочные деформации.

Введением специальных органических силикатных добавок, таких как тетрафурфурилоксисилан (ТФС), можно достичь значительного увеличения плотности и прочности силикатной матрицы в агрессивных средах за счет упрочнения контактов между силикатными глобулами связующего геля и щелочным компонентом благодаря «прививке» фуранового радикала [1]. В процессе гидратации ТФС образует активные наносиликатные частицы SiO₂, ортокремниевой кислоты и фурфурилового спирта (ФС), создавая тем самым олигомерные нанопленки на поверхности силикатных зерен матрицы. ТФС является своего рода микрокристаллизующимся нуклеатором, который блокирует поверхностные поры силикатной матрицы и уменьшает усадочные деформации бетона.

Получен оптимальный состав СПБ, обладающий повышенной прочностью, долговечностью, плотностью и трещиностойкостью. Исследована диффузионная проницаемость бетона и его химическая стойкость в различных агрессивных средах.

Оптимальный состав силикатного полимербетона. Критерием оптимального состава СПБ были условия наименьшего расхода жидкого стекла, хорошая удобоукладываемость, высокая плотность и прочность бетона. Процессу

оптимизации состава в целом предшествовало определение оптимального количества силикатного связующего и мономерной добавки в соответствии с полиструктурной теорией полимерных композитных материалов [2].

Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Табл. 1. Влияние содержания жидкого стекла на подвижность и жесткость СПБ смеси

Содержание жидкого стекла, %	Подвижность СПБ смеси, см	Жесткость СПБ смеси, с	Характеристика СПБ смеси
13	15	5	Хорошая удобокладываемость
12	12	10	
11	6	23	Пластичная смесь
10	0	30	Сухая смесь

Можно видеть, что даже небольшое изменение количества жидкого стекла резко изменяет технологические характеристики СПБ. Уменьшение количества связующего на 15 % снижает подвижность смеси в 2,5 раза и почти в 5 раз увеличивает его жесткость. Влияние мономерной добавки ТФС исследовано для пластичной бетонной смеси, содержащей 11 % связующего (табл. 2).

Табл. 2. Влияние ТФС добавки на подвижность и жесткость СПБ смеси

Массовая доля ТФС, %, в жидком стекле	Подвижность СПБ смеси, см	Жесткость СПБ смеси, с
Без добавки	6	23
2	4	24
3	2	28
6	0	32

Результаты исследования однозначно показывают, что введение ТФС добавки увеличивает жесткость СПБ смеси.

Влияние содержания жидкого стекла на прочность СПБ определялось для составов с мономерной добавкой и без нее. В первом случае в качестве исходного образца была принята пластичная СПБ смесь с минимальным содержанием жидкого стекла 10...13 % и ТФС добавкой в количестве 3 % от массы связующего.

Составы восьми образцов показаны в табл. 3.

Табл. 3. Составы СПБ смеси

Компоненты	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Массовая доля, %							
Жидкое стекло	10	11	12	13	10	11	12	13
Na ₂ SiO ₆	1,5	1,7	1,8	2,0	1,5	1,7	1,8	2,0
Диабазовая мука	18	18	18	18	18	18	18	18
Кварцевый песок	28	28	28	28	28	28	28	28
Гранитный щебень	42,5	41,3	40,2	39	42,2	40,97	39,84	38,61
ТФС	—	—	—	—	0,3	0,33	0,36	0,39

Результаты экспериментов приведены на рис. 1 и в табл. 4.

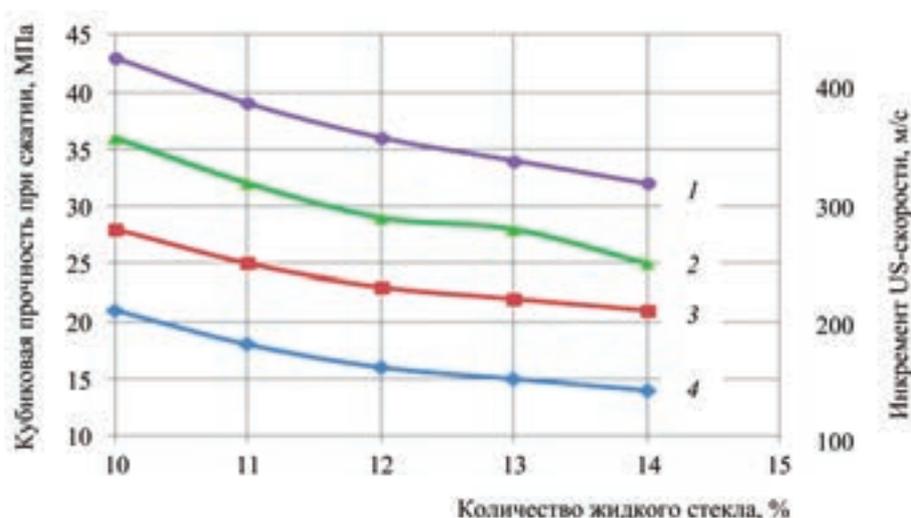


Рис. 1. Зависимость прочности и плотности СПБ от содержания связующего в смеси: 1 — прочность с добавкой ТФС; 2 — то же, но без добавки; 3 — инкремент US-скорости в смеси с добавкой ТФС; 4 — то же, но без добавки

Табл. 4. Влияние содержания жидкого стекла на прочность при сжатии образцов СПБ

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8
Прочность при сжатии, МПа	27	25,8	23,7	21,5	40,1	38	35,4	32,4

Эксперименты показали, что прочность и плотность образцов СПБ возрастают при уменьшении содержания жидкого стекла во всем диапазоне его изменения. Сокращение количества связующего всего на 3 % (смеси 1, 4 и 5, 8) приводит к увеличению прочности СПБ примерно на 25 %. Можно полагать, что этот феномен связан с толщиной пленки цементирующего связующего, которая обволакивает зерна наполнителя, поскольку с уменьшением толщины возрастают ее адгезивные свойства, тем самым способствуя увеличению прочности и плотности смеси.

Следует особо отметить, что введение в состав СПБ 0,3 % добавки ТФС увеличивает прочность и плотность материала примерно на 50 % во всем диапазоне исследованного содержания жидкого стекла, потребления [1, 3].

Пластичная СПБ смесь позволяет изготавливать конструкции любых геометрических форм в стесненных условиях укладки бетона, поэтому дальнейшая процедура оптимизации состава СПБ проводилась при сохранении содержания жидкого стекла в количестве 11...11,5 и 3 % от массы связующего мономерных добавок: фурфуролового спирта (ФС) или TFS.

Переменными оптимизации служили:

- x_1 — весовое отношение связующее : наполнитель;
- x_2 — процентное содержание песка в смеси наполнителей;
- x_3 — процентное содержание жидкого стекла в смеси СПБ.

Целевыми функциями оптимизации являлись прочность при сжатии СПБ в возрасте 28 дн. \hat{Y}_{st} и жесткость смеси \hat{Y}_{hr} при ограничении $\hat{Y}_{hr} \leq 30$ с.

Результатом процесса оптимизации явились регрессионные уравнения:

$$\hat{Y}_{st} = 37,6 - 5,7x_1 - 1,5x_2 + 17x_1x_3;$$

$$\hat{Y}_{hr} = 23 - 4,5x_1 - 15x_3 + 7,4x_1^2 + 4,4x_2^2,$$

позволившие получить оптимальный состав СПБ смеси (табл. 5).

Табл. 5. Оптимальный состав СПБ

Компоненты	Номер состава		
	1	2	3
	Массовая доля, %		
Жидкое стекло (1,4 г/см ³)	11,23	11,23	11,23
Na ₂ SiF ₆ (2700 см ² /г)	1,68	1,68	1,68
Диабазовая мука (2400 см ² /г)	20,06	20,06	20,06
Кварцевый песок	26,71	26,71	26,71
Гранитный щебень (5...10 мм)	40,32	30,98	30,98
ФС	—	0,34	—
ТФС	—	—	0,34
ИТОГО	100	100	100

Свойства оптимального состава СПБ. Физико-механические свойства оптимального состава СПБ приведены в табл. 6.

Табл. 6. Физико-механические характеристики оптимального состава СПБ

Показатель	Единицы измерения	Номер оптимального состава		
		1	2	3
Кубиковая прочность при сжатии	МПа	20...25	28	36...41
Призменная прочность при сжатии		—	20...22	30...35
Прочность при растяжении		1,5	3,2	4,1
Прочность на растяжении при изгибе		—	6	10
Модуль упругости		(1,6...1,7)10 ⁴	(1,9... 2,1)10 ⁴	(2,4...2,6)10 ⁴
Коэффициент Пуассона	—	—	0,23	0,21
Продольная деформация	мм/м	—	(140...150)10 ⁻⁵	(150...165)10 ⁻⁵
Поперечная деформация		—	(30...40)10 ⁻⁵	(55...60)10 ⁻⁵
Ударная вязкость	кДж/м ²	—	2,3	5,4
Коэффициент теплового расширения	1/°С	—	8·10 ⁻⁶	8,7·10 ⁻⁶
Усадочные деформации (после 28 дн.)	%	0,39	0,22	0,06

Следует отметить, что прочность на сжатие и деформативность образцов смеси СПБ, модифицированной добавкой ТФС, оказались максимальными. Исследование показало, что введение мономерных добавок приводит к резко-

му уменьшению усадочных деформаций. Усадочные деформации СПБ в возрасте 28 дн. составили всего 0,06 % при содержании в смеси 3 % ТФС.

Тенденция изменения усадочных деформаций образцов СПБ, содержащих добавку ТФС и без нее, во времени показана на рис. 2. Образцы смеси СПБ без добавки характеризуются экспоненциальным ростом усадочных деформаций в процессе схватывания бетона. Образование структуры бетона сопровождается интенсивным сжатием связующего геля капиллярными силами межмицеллярной жидкости. Для смеси без мономерных добавок такой жидкостью является вода. Сжатие геля приводит к возникновению максимальных усадочных деформаций с самого начала твердения смеси. Введение в смесь добавок ФС или ТФС приводит к существенному уменьшению влияния капиллярных сил благодаря снижению поверхностного натяжения жидкости в капиллярах [3, 4].

Срок службы СПБ конструкций в агрессивной среде зависит от скорости диффузии химически активных реагентов в материал, проникающих через несовершенства молекулярной структуры связующего, температуры и давления среды. Поэтому определение коэффициента диффузии СПБ в заданных временных рамках представлялось важной задачей, позволяющей оценить влияние мономерных добавок и установить предельно допустимую концентрацию агрессивных реагентов.

Мы исследовали диффузное проникание СПБ в нейтральной водной среде, которая является наиболее агрессивной для композиций на основе жидкого стекла.

Результаты испытаний образцов СПБ составов 2 и 3 приведены на рис. 3.

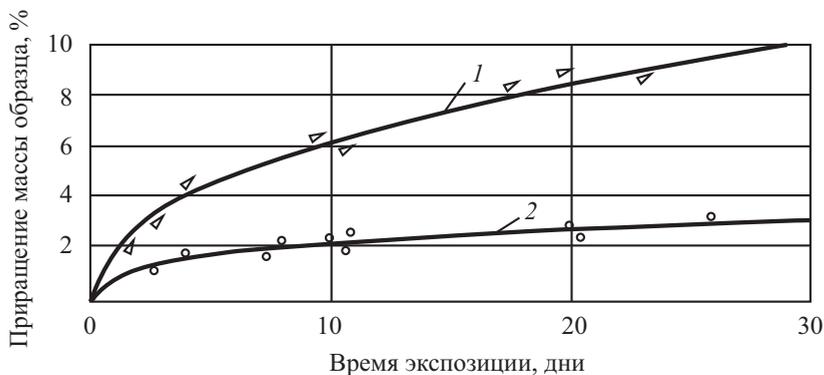


Рис. 3. Изменение веса погруженных в воду образцов СПБ: 1 — состав с добавкой ФС; 2 — состав с добавкой ТФС

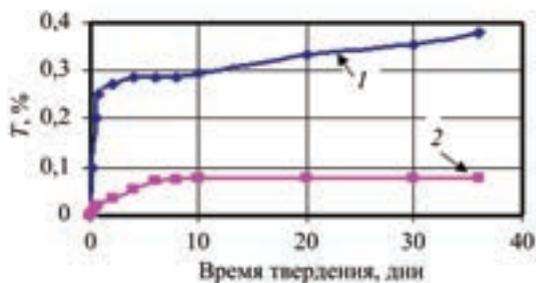


Рис. 2. Зависимость усадочных деформаций T , %, оптимального состава СПБ от времени твердения: 1 — состав № 1 без добавки; 2 — состав № 3 с добавкой ТФС

Очевидно, что процесс диффузного проникания в смесь, модифицированную добавкой ТФС после 25-дневной экспозиции, остается практически постоянным, в отличие от состава, содержащего добавку ФС. Коэффициенты диффузии, полученные сорбционным методом, были рассчитаны для двух периодов экспозиции в воде: 7 и 30 дн. (табл. 7).

Табл. 7. Коэффициенты диффузии образцов СПБ в водной среде

Номер состава	Коэффициент диффузии, 10^{-7} см ² /с	
	После 7 дн.	После 30 дн.
2	8,77	8,91
3	0,74	0,25

Таким образом можно заключить, что введение в состав СПБ модификаторов фуранового ряда позволяет снизить скорость диффузионного проникания агрессивной среды.

Для изучения влияния слабо кислой среды на свойства СПБ были приняты оптимальные составы бетона, включающие мономерные добавки ФС и ТФС (см. табл. 5). Концентрация среды соответствовала водным растворам серной и соляной кислот, применяемых для травления металлов. Коррозионная стойкость СПБ оценивалась по изменению прочности на сжатие образцов бетона по истечении 3...18 мес. экспозиции в средах с интервалом 3 мес.

Полученные коэффициенты коррозионной стойкости приведены в табл. 8.

Табл. 8. Коэффициенты коррозионной стойкости составов СПБ

Концентрация кислоты, %	Время экспозиции, мес.	СПБ с добавкой ТФС		СПБ с добавкой ФС	
		H ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HCl
1	3	0,97	0,92	0,96	0,89
2		0,9	0,97	0,89	0,98
5		1,00	0,98	0,93	0,97
10		1,02	1,03	0,97	0,98
20		1,04	1,06	1,02	1,03
1	6	0,96	0,94	0,88	0,90
2		0,97	1,01	0,91	0,94
5		1,01	1,03	0,92	0,96
10		1,05	1,05	1,01	1,03
20		1,08	1,11	1,10	1,05
1	12	0,93	0,88	0,91	0,97
2		0,96	0,96	0,90	0,91
5		1,03	1,02	0,90	1,01
10		1,06	1,07	0,98	1,04
20		1,12	1,17	1,08	1,08
1	18	0,89	0,86	0,83	0,85
2		0,92	1,03	0,87	0,88
5		1,02	1,04	0,91	1,03
10		1,05	1,06	1,02	1,05
20		1,12	1,10	1,07	1,06

Влияние вида мономерной добавки на прочность СПБ после 18-месячной экспозиции образцов бетона в слабокислой водной среде в данных, приведенных в табл. 9.

Табл. 9. Прочность образцов СПБ при сжатии, МПа, после экспозиции в коррозионной среде

Вид добавки	Агрессивная среда		
	—	2 % H ₂ SO ₄	2 % HCl
ТФС	33,8	36,3	34,6
ФС	25,3	25,0	24,8

Выводы: небольшое изменение содержания жидкого стекла резко меняет технологические характеристики СПБ. С уменьшением содержания жидкого стекла прочность и плотность СПБ возрастают;

оптимальный состав СПБ включает 11,23 % жидкого стекла и 0,34 % мономерных добавок (ФС или ТФС);

состав СПБ, модифицированный добавкой ТФС, обладает высокой прочностью на сжатие и высокой деформативностью;

введение в состав СПБ мономерной добавки ТФС приводит к увеличению жесткости смеси, и весьма существенному уменьшению усадочных деформаций;

добавки фуранового ряда способствуют снижению диффузионного проникания агрессивной среды в СПБ и повышают его коррозионную стойкость.

Библиографический список

1. Патент RU 2408552. Наноструктурирующее связующее для композиционных строительных материалов / Д.А. Бейлин, Ю.М. Борисов, О.Л. Фиговский, И.С. Суровцев.
2. *Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер Н.Г.* Полимерные композиционные материалы в строительстве. М. : Стройиздат, 1988.
3. *Figovsky O., Beilin D.* Improvement of Strength and Chemical Resistance of Silicate Polymer Concrete. International Journal of Concrete Structures and Materials. 2009, vol. 3, no. 2, pp. 97—101. DOI: 10.4334/IJCSM.2009.3.2.097.
4. *Barbakadze V.S., Kozlov V.V., Mikul'skii V.G., Nikolov I.I.* Durability of Building Structures and Constructions from Composite Materials. Science, 1995, 264 p.

Поступила в редакцию в январе 2014 г.

Об авторах: **Фиговский Олег Львович** — профессор, иностранный член РААСН, академик Европейской академии наук, Агентства по управлению научными исследованиями REA, председатель кафедры экологически безопасной химии ЮНЕСКО, президент Израильской ассоциации изобретателей, заведующий лабораторией «Экологические нанотехнологии», **Казанский государственный технологический университет (КГТУ)**, директор по научно-исследовательским и опытно-конструкторским разработкам, **Научный нанотехнологический исследовательский центр «Polymate Ltd.» (Polymate Ltd.)**, 23100, Израиль, Мигдал а-Емек, п.я. 73, sitapoly-mate@gmail.com;

Бейлин Дмитрий Александрович — заведующий лабораторией, **Научный нанотехнологический исследовательский центр «Polymate Ltd.» (Polymate Ltd.)**, 23100, Израиль, Migdal a-Emek, п.я. 73, sitapolymate@gmail.com.

Для цитирования: *Фиговский О.Л., Бейлин Д.А.* Наноструктурированный силикатный полимербетон // Вестник МГСУ. 2014. № 3. С. 197—204.

O.L. Figovskiy, D.A. Beilin

NANOSTRUCTURED SILICATE POLYMER CONCRETE

It has been known that acid-resistant concretes on the liquid glass basis have high porosity (up to 18–20 %), low strength and insufficient water resistance. Significant increasing of silicate matrix strength and density was carried out by incorporation of special liquid organic alkali-soluble silicate additives, which block superficial pores and reduce concrete shrinkage deformation. It was demonstrated that introduction of tetrafururyloxisilane additive sharply increases strength, durability and shock resistance of silicate polymer concrete in aggressive media.

The experiments showed, that the strength and density of silicate polymer concrete increase in case of decreasing liquid glass content. The authors obtained optimal content of silicate polymer concrete, which possesses increased strength, durability, density and crack-resistance. Diffusive permeability of concrete and its chemical resistance has been investigated in various corroding media.

Key words: silicate polymer concrete, additives, tetrafururyloxisilane, furfuryl alcohol, nanostructure.

References

1. Beilin D.A., Borisov Yu.M., Figovskiy O.L., Surovtsev I.S. *Patent RU 2408552. Nanostrukturiruyushchee svyazuyushchee dlya kompozitsionnykh stroitel'nykh materialov* [Patent of Russian Federation 2408552. Nanostructured Binder for Composite Building Materials].
2. Solomatov V.I., Bobryshev A.N., Khimmler N.G. *Polimernye kompozitsionnye materialy v stroitel'stve* [Polymer Composite Materials in Construction]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988.
3. Figovskiy O., Beilin D. Improvement of Strength and Chemical Resistance of Silicate Polymer Concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials*. 2009, vol. 3, no. 2, pp. 97—101. DOI: 10.4334/IJCSM.2009.3.2.097.
4. Barbakadze V.S., Kozlov V.V., Mikul'skii V.G., Nikolov I.I. *Durability of Building Structures and Constructions from Composite Materials*. Science, 1995, 264 p.

About the authors: **Figovskiy Oleg L'vovich** — professor, Research and Development Director, **Nanotech Industries, Inc. (USA)**, Academician of European Academy of Sciences, Russian Academy of Architecture and Construction Science and Research Executive Agency, Chairman of the UNESCO chair "Green Chemistry", President of Israel Association of Inventors, Chief of laboratory "Environment Friendly Nanotechnologies", **Kazan State Technical University (KAI)**, Research and Development Director, **International Nanotechnology Research Center "Polymate Ltd"**, P.O.B. 73, Migdal HaEmek, 23100, Israel; sitapolymate@gmail.com.

Beilin Dmitry Aleksandrovich — Head of Laboratory, **International Nanotechnology Research Center "Polymate Ltd"**, P.O.B. 73, Migdal HaEmek, 23100, Israel; sitapolymate@gmail.com;

For citation: Figovskiy O.L., Beylin D.A. Nanostrukturirovanny silikatnyy polimerbeton [Nanostructured Silicate Polymer Concrete]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2014, no. 3, pp. 197—204.