

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

Архитектурно-строительный институт

кафедра «Городское строительство и хозяйство»
направление подготовки 08.04.01 Строительство
направленность (профиль) «Техническая эксплуатация и
реконструкция зданий и сооружений»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Экспериментальная оценка эффективности гидрофобизации
каменных материалов

Студент(ка)

Л.П. Гетьман

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный руководитель

Е.М.Третьякова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель программы д.т.н, профессор В.А. Ерышев

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« » 20 г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.т.н, Д.С. Тошин

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« » 20 г.

Тольятти 2017

Оглавление

Введение.....	4
Раздел 1 Гидрофобизация.....	9
1.1 Общее понятие гидрофобизации	9
1.2 История применения гидрофобизирующих веществ	9
1.3 Химические мероприятия (на примере камня)	18
1.4 Объемная гидрофобизация.....	19
1.5 Отсечная гидрофобизация.....	20
1.6 Поверхностная гидрофобизация.....	21
1.7 Гидрофобизация бетонов и растворов	22
2. Гидрофобизаторы.....	26
2.1 Добавки в бетоны и растворы	27
2.2 Сущность гидрофобизации цементов	29
2.3 Условия получения гидрофобного цемента	31
2.4 Выбор гидрофобизирующих добавок. Их химические свойства.....	33
2.5 Химические свойства веществ, из которых состоят гидрофобные пленки на цементных зернах.....	39
2.7 Интенсификация помола цемента при использовании гидрофобизирующих добавок.....	42
2.8 Предотвращение потери активности цемента при перевозках и хранении.....	49
2.9 Пропиточные составы.....	61
2.10 Технология применения силиконовых гидрофобизаторов.....	62
2.11 Методы испытания и контроля гидрофобизованных строительных материалов	69
2.11.1 Определение водопроницаемости	75
2.11.2 Определение поверхностного водопоглощения	76
2.11.3 Определение водопоглощения при погружении	77

2.11.4 Капиллярный подсос.....	77
2.11.5 Гигроскопичность	83
2.11.6 Влаagoотдача	84
2.11.7 Морозостойкость.....	84
2.11.8 Прочность.....	86
3. Практические мероприятия по гидрофобизации строительных материалов	88
3.1 Испытание и контроль физических свойств строительных материалов.....	88
3.1.1 Доломитовый блок	89
3.1.2 Керамический кирпич.....	91
3.1.3 Силикатный кирпич	92
3.2 Определение водопроницаемости	93
3.3 Определение влагопоглощения	97
3.4 Определение прочности исследуемых материалов	100
3.5 Определение эффекта капиллярного подсоса.....	103
Заключение	104
Список используемой литературы	107

Введение

Одной из отличительных особенностей строительных изделий и материалов, применяющихся в современном строительстве, является их пористость, а следствием этого – высокое поверхностное влагопоглощение. Влага, проникая сквозь наружную поверхность в капилляры, образует пленки, уменьшающие однородную структуру материалов и изделий.

Актуальность:

Вопрос защиты строительных материалов в России с ее влажным климатом является одним из ключевых. Влага воздействует агрессивно на сооружения из кирпича и бетона, поскольку вышеуказанные строительные материалы имеют высокую пористую структуру.

Способность твердым телом поглощать жидкости, газы и пары называют адсорбцией. Вышеуказанный процесс – результат влияния электростатических сил, возникающих на поверхности материала. Адсорбирующая влага перемещает растворы солей, которые в процессе кристаллизации нарушают целостность и структуру материала. Также стоит отметить, что адсорбирующая влага способствует быстрому росту микроорганизмов на поверхности материала, выделяющих в процессе роста различные химические вещества, которые в свою очередь ускоряют разрушения.

Проникая в поры материала, дождевая вода, при низких температурах, в разы увеличивается в объеме и может создать локальные разрушения. Помимо этого, дождевая вода так же является раствором, который может содержать различные вещества, такие как: сера, аммиак, фосфор, хлор, оксид углерода, а также хлористый водород и разрушающе действующий на такие материалы как мрамор, керамический кирпич, бетон и другие. При всем этом, в строительных материалах увеличивается

общее количество капилляров и пор, а так же микротрещин, которые в свою очередь являются новыми местами разрушений и их степень существенно возрастает. Смещение такого немаловажного экологического параметра нашей атмосферы, как углекислотное равновесие может вызвать небольшое содержание в атмосфере кислотных оксидов азота и серы. В этом случае значительно увеличивается содержание в атмосфере свободной, как ее еще называют «агрессивной» углекислоты. Следует отметить тот факт, что агрессивным углекислый газ может являться в отношении минеральных строительных материалов, по причине того, что превращает нерастворимый кальцит CaCO_3 в водорастворимый гидрокарбонат кальция:



В общем виде происходит простейшее вымывание материала с новым образованием пор и трещин, а результатом всего этого является потускнение мрамора, растрескивание штукатурки и старение бетона.

Но стоит отметить тот факт, что основным врагом в строительстве являются циклические замораживания и оттаивания в порах материала, которые приводят к его разрушению.

В настоящее время распространены два способа защиты здания от разрушающего воздействия влаги - гидроизоляция и гидрофобизация. Гидроизоляция представляет собой нанесение вяжущего вещества на поверхность строительного материала или его пропитку с целью создания водонепроницаемого слоя. С помощью гидроизоляции проводят антикоррозийную защиту и герметизацию зданий.

Недостатком данного метода является то, что слой гидроизоляции закрывает поры, в следствие чего материал прекращает дышать. Так же со временем на нем образуются трещины, которые приводят к разрушению слоя гидроизоляции. Однако существует альтернативный метод защиты

строительных материалов и изделий, которые позволяет сохранять их способность дышать, то есть пропускать газы и пары.

Гидрофобизация – процесс обработки материалов специальными растворами, в результате которого блокируется проникновение внутрь материала влаги. Вышеуказанные растворы образуют тонкую пленку или мономолекулярный слой на стенках капилляров, которые перекрывают попадание молекул воды внутрь капилляра. Гидрофобизирующее вещество надежно удерживается в верхних слоях материала и по прошествии времени не вымывается. Глубина пропитки составляет от 1 до 6 мм. В основном эти вещества прозрачны, вследствие чего не изменяют внешнего вида и цвета поверхности материала. В процессе обработки зданий и сооружений внешние и внутренние поверхности стен подвергаются обработке гидрофобизатором. Данный метод обработки позволяет увеличить срок эксплуатации изделий до 15 лет.

Способы защиты зданий с помощью гидрофобизации в нашей стране получили активное распространение только в 90-х годах. Данные способы используют в следующих целях:

- защита материала от проникновения внутрь его влаги;
- повышение теплоизоляционных свойств поверхности;
- предотвращение от образования высолов;
- увеличение морозостойкости и защита от образования коррозии конструкции;
- увеличение срока службы красок;
- предупреждение роста микроорганизмов и лишайников на поверхности материала;
- повышение прочности материала (за счет укрепления структуры).

Гидрофобизатор наносится на пористые, впитывающие воду материалы. К ним можно отнести такие строительные материалы как кирпич, керамзитобетон, асбест, бетон, известняковые блоки, шлакоблоки,

различные виды черепицы, цементно-песчаные и цементно-известковые штукатурки, шифер, искусственный камень, гипсокартон, дерево и другие.

Цель

Целью диссертационной работы является обоснование возможности применения гидрофобных добавок в процессе строительства, а также проведение модификации строительных материалов.

Задачи

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие научные задачи:

- анализ отечественного и зарубежного опыта использования гидрофобизаторов в процессе строительства;
- проведение опытных работ по нанесению гидрофобизаторов на объект исследования, а также анализ полученных физических показателей;
- систематизация полученных физических показателей;

Научная новизна:

Выявление эффективности гидрофобизации каменных материалов путем их полной поверхностной обработки гидрофобизирующими составами.

Объект исследования:

Объектом исследования данной научной работы являются следующие строительные материалы: доломитовый блок, силикатный и керамический кирпичи.

Предмет исследования:

Предметом исследования научной работы является изменение физических показателей объекта исследования до и после обработки гидрофобизатором.

Методология проведения исследования:

Оценка эффективности от обработки каменных материалов гидрофобизирующим составом произведена методами водопроницаемости,

влагопоглощения, определение прочности и определение эффекта капиллярного подсоса.

Практическая значимость:

Обработка гидрофобизирующим составом вновь строящихся и эксплуатируемых зданий и сооружений от агрессивного воздействия окружающей среды.

Научные положения и результаты исследования, выносимые на защиту:

На защиту выносятся результаты экспериментального исследования эффективности гидрофобизации каменных материалов после их полной поверхностной обработки гидрофобизирующими составами/

Личный вклад автора:

- Постановка цели исследования
- Обработка исследуемых объектов гидрофобизирующим составом
- Выбор методов исследования эффективности обработки
- Практическое применение выбранных методов
- Обработка результатов и подведение итогов оценки эффективности

Структура и объем диссертации.

Магистерская диссертация содержит 108 страниц, которые включают в себя 13 рисунков, 14 таблиц, 32 источника, в том числе 6 зарубежных источников.

Раздел 1 Гидрофобизация

1.1 Общее понятие гидрофобизации

Гидрофобизация - быстрое снижение способности строительных материалов смачиваться водой, а также водными растворами, при этом сохраняя паро- и газопроницаемость. Зачастую гидрофобные покрытия неверно называют водоотталкивающими, вследствие того, что молекулы воды не отталкиваются от них, а очень слабо притягиваются. Для того чтобы получить гидрофобное покрытие в виде мономолекулярного слоя (толщиной в одну молекулу) материал обрабатывают растворами эмульсиями или парами гидрофобизаторов – веществ, которые слабо взаимодействуют с водой, но прочно удерживаются на поверхности материала. В качестве гидрофобизаторов используются такие вещества, как соли жирных кислот, катионо-активные поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также низко- и высокомолекулярные кремнийорганические фторорганические соединения.

1.2 История применения гидрофобизирующих веществ

Анализ научно-технической информации по управлению технологией строительства, в частности с помощью химических добавок, свидетельствует о непрерывном развитии этого процесса.

С целью повышения водостойкости воздушной извести несколько столетий назад применялось использование гидрофобных механических веществ. Широко распространены в животном и растительном мире органические соединения, обладающие гидрофобными свойствами, такие вещества как жиры, масла и некоторые другие органические соединения. Человек с давних времен применял такие вещества не только для питания, а так же для производственных и бытовых надобностей. В качестве строительных материалов бетон используется уже несколько тысячелетий. На острове Крит с целью строительства зданий Минойцы изготавливали

бетон из размолотых и растертых глиняных черепков, связанных между собой известью.

Со временем состав минойцев изменился, так как греки, а после них римляне начали добавлять размолотый кирпич или вулканический туф. Это был очень важный шаг, потому что данные примеси позволили бетону твердеть в воде.

Они, можно сказать, поменяли процесс твердения цемента и связывания им бетона. Два сооружения, знаменитые гибкостью и долговечностью древнего бетона, сохранились по сей день в Риме - Базилика Константина и Пантеон в Риме. Древнерусские мастера и зодчие пытались вводить коровье молоко, ячменную мякину, бычью кровь, льняное семя, отвар древесной коры и другие схожие вещества для повышения свойств извести и строительных растворов, изготовленные на ее основе.

Молоко коровы добавляли во время гашения извести в воду. Молоко, как известно, наряду с казеином, белком и молочным сахаром содержит 3–3.5% жира в виде прямой эмульсии «масло в воде». Жир молока состоит из олеиновых глицеридов, пальмитиновых и стеариновых кислот, по своей природе относящихся к гидрофобизаторам.

Во время установки Александровской колонны в Петербурге ее фундамент был залит раствором весьма скользким и своеобразным по составу, архитектор Монферран, который руководил строительными работами, написал: «...так как работы проводились зимою, то я велел смешать цемент с водкою и прибавить десятую часть мыла...».

Применение органических добавок к воздушной извести, являющихся в старинное время основными и наиважнейшими вяжущими веществами, осуществлялось вплоть до XVIII века включительно. Вторую часть XVIII-го века и весь XIX-й называли эпохой быстрого развития гидравлических вяжущих веществ.

Забылись гидрофобизирующие добавки, потому что инженеры пришли к выводу о том, что потребность в них исчезла.

Применение органических добавок заново началось в двадцатом веке, когда люди поняли, что тем самым улучшаются многие свойства цементных бетонов и растворов, а так же водопроницаемость. Самыми популярными оказались добавки, которые представляют собой мыла жирных кислот. Последние не растворяются в воде.

Смесь олеинкислого кальция и олеинкислого алюминия с гидроксидом кальция получила различные наименования, такие как церолит, церезит и многие другие.

Во время производства бетона и раствора имели место быть препараты, состоящие из восков, смол и битумов, применяющиеся в виде эмульсии. Временами процесс гидрофобизации изделий из бетона осуществлялся своевременной пропиткой мыльным раствором и алюминиевых квасцов в воде или раствором парафина. Данные разработки такого рода способов гидрофобизации бетона имели в большинстве случаев опытный характер. Первоначальными попытками, сделанными в 1934 году в ЦНИИПС (Центральный научно-исследовательский институт промышленных сооружений), было найти не только оптимальный метод гидрофобизации цементов и растворов, а так же обосновать с научной точки зрения опираясь на физико-химические представления.

Таким образом, в процессе изучения натяжения воды в капиллярах цементного порошка, который гидрофобизирован каменноугольным песком, было научно обосновано, что отличительной особенностью гидрофобизированных растворов, является низкое давление в капиллярах исследованного материала. К тому же были выявлены положительные результаты, такие как уменьшение смачиваемости, гигроскопичность и водопроницаемость, а также повышение химической стойкости. Вместе с тем проведена разработка первых предложений по вариантам введения

органических добавок, которые не смачиваются водой, при помоле цементного клинкера. Начали заново рассматриваться исходные теоретические представления, применявшиеся тем временем мировым бетоноведением. Во время исследования было выявлено, что большее внимание надо уделять гидрофобизирующим добавкам, а не гидрофобным.

В процессе исследований выяснилось, что особого внимания заслуживают не гидрофобные, а гидрофобизирующие добавки. Не все вещества смешиваются и реагируют с цементом. Так, например, стеариновая кислота, кальциевые соли высших жирных кислот и парафин при смешивании остаются в виде отдельных механических примесей. А такие вещества как водорастворимые мыла смоляных, нефтяных или жирных кислот сами не являются гидрофобными, но в процессе с химической реакцией с цементом создают гидрофобные вещества.

Стеариновая кислота и парафин не смогут предохранять цемент от порч во время хранения, таких как всасывание влаги из воздушного пространства и возникновения комков, хоть они являются механической примесью. Одновременно с этим образуются на зернах цемента гидрофобные соли (мыла), в тот момент, когда цемент взаимодействует с жирными кислотами, эти соли уменьшают всасывание влаги и не допускают комкование цемента. Чтобы получить гидрофобный цемент, самое главное условие - использовать гидрофобизирующие добавки взамен гидрофобным. Такого рода добавки включают в себя вещества, которые способны взаимодействовать с ионами кальция и магния. Они содержат крупные ассиметрично полярные молекулы, которые адсорбируют на гидрофильной поверхности цементных зерен. В конечном итоге результатом данного контакта являются магниевые или кальциевые гидрофобные соли (мыла), которые ориентированы в строго упорядоченной иерархии.

Обеспечение гидрофильному цементу гидрофобные характеристики происходит благодаря молекулам, которые присоединяются полярными «головками» к гидрофильному телу – цементному зерну. Во время этого присоединения молекулы с углеводородными радикалами направлены на внешнюю сторону. При выполнении следующих опытов было выявлено, что необходимо правильно выбирать гидрофобизирующие добавки, благодаря которым цемент получается малогигроскопичным, не впитывает в себя влагу, способен длительное время находиться при повышенном содержании влаги с сохранением активности. Это обусловлено тем, что построенные из упорядоченных молекул адсорбционные слои образуют некую защитную стену практически на каждом цементном зерне. В этом процессе цементное зерно приобретает щетину из углеводородных радикалов, защищающих цемент от воды.

Одним из ярких конструктивных примеров эффективного использования добавок является возведенный в середине XIV века в городе Прага Карлов мост через реку Влтава. В процессе его строительства был использован бетон с добавлением куриных яиц, который в свою очередь является водной эмульсией олеина и других жиров, придающих гидрофобизированные свойства использованному камню. Карлов мост используется уже на протяжении более пятисот лет. Основу материала, из которого он сделан составляет воздушная известь. Другим примером является венский мост Рейхсбрюке, который построен на основе обычного цементного бетона и работал во времена с Карловым мостом. Летом 1976 года венский мост Рейхсбрюке разрушился под воздействием эксплуатационных факторов.

В последние десятилетия появились различные разработки, в том числе нашедшие применение в практике, выполненные с использованием гидрофобизаторов на основе кремнийорганических соединений (КОС). Кремнийорганические вещества построены на основе соединений,

использующих связи Si-O и Si-C, что подтверждает их расположение в промежутке между органическими и неорганическими веществами. Практически во всех соединениях этого вида атом кремния соединен только с двумя атомами кислорода, а другие соединения замещены органическими группами CH₃, C₂H₅, C₆H₅ и другими, которые определяют их эластичность. Уровень эластичности готовых продуктов зависит не только от общего количества органических радикалов, их величины и уровня строения, но и от общей молекулярной массы.

Гидрофобизаторами могут служить кремнийорганические соединения от простых мономеров до сложных полимерных жидкостей. Кремнийорганические мономеры используют в основном в виде исходных компонентов при производстве кремнийорганических полимеров.

Основную массу кремнийорганических полимеров принято подразделять на две основные группы - олигомеры и высокомолекулярные соединения. Одним из основных назначений кремнийорганических гидрофобизаторов является повышение морозостойкости бетонов и их стойкости к коррозии, снижение потребности бетонных смесей во влаге, повышения стойкости строительных материалов и изделий к атмосферным воздействиям - кирпича, каменных материалов, окрасочных и штукатурных составов, защиты соединений на фасадах крупнопанельных зданий, защитно-декоративной отделки здания и сооружений и тому подобного.

В современном строительстве используются не все известные кремнийорганические гидрофобизаторы. В основном это самые дешевые и доступные из них. К данной категории гидрофобизаторов относятся алкилхлорсиланы и кубовые остатки от их ректификации.

Алкилхлорсиланы — одни из первых кремний органических гидрофобизаторов, используемые для защиты строительных конструкций и материалов. Вышеуказанный вид гидрофобизаторов все реже

используется в современном строительстве, но все ещё выпускается химической промышленностью и представляет собой следующие соединения: метил-трихлорсилан (МТС), этил-трихлорсилан (ЭТС), этил-дихлорсилан (ЭДС) и технический ди-метил-ди-хлорсилан. Кубовые остатки от ратификации алкилхлорсиланов также все ещё активно применяются для защиты строительных материалов и конструкций.

Также с целью защиты зданий от негативного воздействия окружающей среды, активно применяются растворы на основе воды, омыленных натриевых метилсилоканатов (МСН), этилсиликонатов (ЭСН) и фенилсиликонатов (ФСН). В соответствии с ГОСТ вышеуказанные соединения называются: ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-12. Вышеуказанные соединения имеют ряд отличительных особенностей перед другими кремнийорганическими гидрофобизаторами. Среди них можно отметить такие как применение в форме растворов на основе воды. Такие соединения, в основном, не содержат запаха, применяются для защиты различных материалов, дешевы, в связи с тем, что производятся из отходов производства.

Кремнийорганические растворы, как правило, и основная масса добавок, имеют полифункциональные свойства [2]. Положительно, влияя на характеристики материала, они также могут ухудшать некоторые его характеристики. С целью исключения этого негативного влияния, добавки смешивают с другими растворами в объединенные полифункциональные модификаторы (ПФМ) для точечного изменения физических и эксплуатационных свойств материалов. В настоящее время в строительной сфере разработано огромное количество полифункциональных модификаторов. Современная строительная практика показывает, что практически все химические добавки или модификаторы, используемые в строительной индустрии и капитальном ремонте - это ПФМ.

Следует учесть тот факт, что примерно до 70-х годов 20 века техническими гидрофобизирующими добавками в строительных технологиях на основе цемента и бетона использовались в основном продукты природного происхождения (например, олеиновая кислота) или некоторые отходы промышленного производства химических веществ (например, мылонафт). Однако дороговизна их использования внесла коррективы в их применение в промышленном и гражданском строительстве.

С целью снижения затрат и сохранения текущих характеристик бетона, которые он приобретает в случаях использования КОС или гидрофобизаторов природного происхождения, типа олеиновой кислоты, в современной строительной индустрии для изготовления гидрофобизирующих растворов стали очень активно применяться готовые продукты и побочные отходы нефтехимического синтеза, масложировой, а также целлюлозно-бумажной отраслей промышленности. Наиболее активно используются такие гидрофобизаторы, как окисленный петролатум, битумные дисперсии, кубовые остатки синтетических жирных кислот (КОСЖК), соапстоки растительных масел и другие. По своей природе и химическому составу эти вещества различны, но всех их объединяет наличие молекул с ярко выраженным асимметрично-полярным строением. Такие молекулы выглядят как соединения с дифильным характером, имеющие гидрофильную «головку» (одну или несколько полярных групп типа $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-COOMe$, $-NH_2$) и гидрофобный «хвост».

Гидрофобизирующие растворы совершенствуют удобоукладываемость бетонных растворов и смесей, усиливают их связность и нерасслаиваемость. Этот эффект имеет особое практическое применение в моменты транспортировки и хранения смесей. Помимо этого, объемная гидрофобизация бетона специальными составами

оказывает положительное влияние на снижение его водопоглощения в 2-2,5 раза по сравнению с бетоном без специальных добавок.

Использование гидрофобизирующих добавок в бетоне, как правило, начинается с растворения их в воде. С одной стороны это можно рассматривать как недостаток. В основном гидрофобизирующие составы используются для пластификации бетонных смесей, наносимых тонким слоем. Это позволяет замедлить процесс их затвердевания.

Одну из ключевых ролей в химической технологии производства бетона сыграла разработка М.И. Хигеровичем, Б.Г. Скрамтаевым, Г.И. Горчаковым, Х.М. Лейбович и другими учеными соединений гидрофобизирующих составов из гидрофобизатора и гидрофилизатора. Результатом универсального действия таких добавок является повышение удобоукладываемости бетона, то есть пластификация происходит как в рамках тонких бетонных смесей, так и толстых. Использование всех составляющих комплексной добавки, состоящей из гидрофобизатора и гидрофилизатора на химические свойства бетонов, в основном, аддитивно, - то есть они увеличивают действие друг друга. При всем этом вышеуказанные составные гидрофобно-пластифицирующие растворы являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) более совершенной категорией с технической точки зрения, чем отдельные гидрофилизаторы и гидрофобизаторы. Кроме того, использование указанных добавок способствует превращению гидрофобизирующего соединения, в основном, водонерастворимого в водоразбавляемый раствор, который удобно использовать с водой затворения при производстве готового продукта.

Одним из выявленных недостатков, с практической точки зрения, является замедление сроков схватывания и сроков получения достаточной степени прочности бетонного камня. Используя вышеуказанные добавки, с целью роста таких показателей, как удобоукладываемость, прочность и ряд других характеристик бетона, необходим будет произвести улучшения

этих показателей. В этих случаях, с целью увеличения физических характеристик готовых цементных смесей, помимо гидрофобно-пластифицирующих добавок, в готовый состав добавляют вещества, которые не только минимизируют отрицательное воздействие компонентов гидрофобизатора, но и усиливают его положительное действие. Современная строительная практика показывает, что в основном такие вещества направлены на ускорение процессов схватывания и отверждения цементных составов.

Подводя итог всему вышесказанному, можно сделать заключение, что активное применение гидрофобизирующих составов внесло положительную тенденцию в совершенствование методов и способов строительства.

1.3 Химические мероприятия (на примере камня)

К химическим мероприятиям относятся процессы по созданию на лицевой поверхности обрабатываемого материала плотного водонепроницаемого слоя. Одним из методов увеличения плотности на поверхности материала является флюатирование. В данном процессе карбонатные породы насыщают солями кремнефтористоводородной кислоты (флюатами), например флюатами магния. В результате происходит химическая реакция:



В лицевых порах и капиллярах камня выделяются почти нерастворимые в воде фториды кальция и магния и кремнезем, уменьшая общую пористость и водопоглощение лицевого слоя и немного препятствуя загрязнению лицевой поверхности грязью и пылью.

Породы из некарбонатных пористых веществ предварительно пропитывают водными растворами кальциевых солей, например, хлористым кальцием, а после процесса сушки - содой, затем флюатом.

Пропитка каменного материала с высокой пористостью гидрофобными составами, препятствует проникновению влаги в материал, а также повышает его устойчивость перед процессами выветривания. Отличные показатели дает обработка кремнийорганическими гидрофобизаторами и другими материалами на основе полимеров, а также, растворами парафина, металлических мыл или стеарина в легковоспламеняющихся органических растворителях (бензине, керосине и так далее).

Пропитка пористого камня растворами на основе мономера значительно увеличит его долговечность. А последующая полимеризация данного мономера в верхних слоях и порах материала с термической обработкой придаст материалу более совершенные прочностные характеристики.

1.4 Объемная гидрофобизация

В настоящее время используется несколько основных способов и методов гидрофобизации материалов, изделий и конструкций. Объемный метод гидрофобизации представляет собой введение гидрофобизирующих растворов совместно с водой затворения на начальных стадиях производства. Другой метод заключается в принудительной пропитке сформированных строительных изделий. Последний метод осуществляется посредством закачивая под давлением раствора в просверленные отверстия.

Вышеуказанный метод очень эффективен. Гидрофобизирующее вещество равномерно распределяется по всему изделию и увеличивает физические характеристики конечного изделия. Например, в процессе гидрофобизации ячеистого бетона, плотность которого составляет 850 кг/м^3 , водопоглощение данного бетона через 48 часов снижается примерно в 10 раз. При укладке данного бетона повышается его

удобоукладываемость и пористость бетонных смесей. Водоцементное соотношение при этом снижается.

При изготовлении бетона особую роль играет точная дозировка добавок. Так, при избытке гидрофобизирующих добавок прочность бетона может замедлить свой рост. Содержание вышеуказанных веществ в процентном соотношении в строительных смесях различно. Ввод 0,05-0,15% гидрофобизирующих веществ в бетонные растворы считается оптимальным. В штукатурных растворах оптимальным значением является 2-5% от массы сухой смеси.

Правда, при этом методе есть свои недостатки. Например, на гидрофобизированной поверхности, строительные растворы на основе воды удерживаются плохо. Минеральная вата также подвергается объемной гидрофобизации для повышения ее теплоизоляционных свойств. В процессе изготовления гипсокартонных листов, силиконовые гидрофобизаторы добавляют в производственную смесь с целью уменьшения водопоглощения готовых изделий. Это особенно важно при использовании данных листов в зданиях и помещениях с повышенной влажностью.

1.5 Отсечная гидрофобизация

С целью остановки подъема грунтовых вод по капиллярам в стенах зданий используют метод отсечной гидрофобизации. В стенах из кирпича влага способна подниматься на высоту до 2,5 м.

В случаях, когда стены зданий принудительно пропитывают раствором гидрофобизаторов, в нескольких местах под углом от 30 до 45° просверливаются отверстия (шпуры), глубин до 85% от толщины самой стены. При этом, шпур должен проходить, как минимум, через один горизонтальный шов. Диаметр шпура может варьироваться от 5 до 40 мм и зависит от материала, из которого изготовлена кладка. После бурения

шпура, его продувают. Раствор гидрофобизирующего вещества вводят в шпур под давлением, которое может достигать 0,5 МПа. После нагнетания в эти отверстия гидрофобизирующего вещества его заделывают цементом.

1.6 Поверхностная гидрофобизация

При этом методе лицевую поверхность обрабатывают разбавленным в соответствии с указанием производителя концентратом. В настоящее время используют несколько методов нанесения гидрофобизатора, которые выбирают исходя из специфических характеристик обрабатываемого материала. Среди этих методов наиболее выделяются такие методы, как: окунание, нанесение кистью, полив и распыление. Перед началом обработки поверхность материала тщательно высушивают и очищают от пыли и грязи. Гидрофобизация материала должна проходить при температуре окружающего воздуха не ниже 8°C . Раствор гидрофобизатора необходимо наносить равномерно, сверху вниз, избегая пропусков и подтеков. Не стоит обрабатывать материал гидрофобизатором после дождя.

Главным недостатком такого метода следует отметить то, что материал необходимо высушить после нанесения. Если температура окружающего воздуха составляет $17-22^{\circ}\text{C}$, поверхность материала приобретает гидрофобные свойства по прошествии 24 часов после нанесения. В свою очередь вышеуказанный процесс можно ускорить. Для этого необходимо однократно нагреть поверхность материала до температуры $100-130^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Кроме того, велик риск нарушения верхнего слоя в процессе транспортировки или монтажа. На гидрофобизированную поверхность возможно нанесение вододисперсионных красок, которые, в следствии наличия в них поверхностно-активных веществ, имеют высокую способность к адгезии, по причине того, что в их состав входят поверхностно-активные вещества.

Поверхностная гидрофобизация активно используется при обработке фасадов в строящихся и готовых домах, реставрации исторических памятников и на других объектах.

1.7 Гидрофобизация бетонов и растворов

Многие поверхностно-активные вещества не только используются для пластификации свежеприготовленных смесей, но и для гидрофобизации бетонов и изделий из него.

Бетоны и изделия из него являются капиллярно-пористыми телами и по своей структуре гидрофильны, то есть, при контакте с водой, они ее впитывают. Последствия, возникающие в процессе негативного влияния воды на материал из бетона, а также от периодического замораживания увлажненного бетона и оттаивания становятся заметными уже через несколько лет. Наиболее быстро разрушается бетон с низкими показателями морозостойкости.

Изыяны в бетоне, образованные вследствие вредного влияния воды не сразу достигают опасного уровня, а образуются постепенно, - зачастую этот процесс визуально незаметен. Но неоспоримым является тот факт, что начало этих разрушительных процессов положено в момент изготовления бетона и заканчиваются вышеуказанные разрушения в момент полного его разрушения.

Во время всего срока эксплуатации бетона, вода во всех ее агрегатных состояниях негативно влияет на его сохранность. Только снижение поступления влаги в толщу бетона поможет снизить данное негативное воздействие. Стоит учесть тот факт, что основным путем проникновения влаги в бетон служат капиллярные каналы. Бороться с поступлением влаги через эти каналы очень сложно. Защитные покрытия или полная изоляция не всегда эффективны, в определенный момент влага находит путь через эти покрытия.

С капиллярными силами трудно бороться, но есть возможность их попросту «отключить». Для этого необходимо на начальных этапах гидрофильным внутренним стенкам пор и капилляров, которыми пронизано все бетонное изделие, придать гидрофобные свойства. Эту миссию отлично выполняют гидрофобизирующие растворы.

Очень велико противокапиллярное давление гидрофобизированного тела, имеющего пористую структуру, и употребление при этом термина «водоотталкивающее покрытие» имеет под собой обоснованную почву. И хотя этот термин в данном контексте с терминологической точки зрения неверен (ведь никакого покрытия, по сути, нет), с физической стороны он отражает сущность происходящих явлений.

Противокапиллярное давление помогает пористым материалам оставаться воздухо- и парапроницаемым, а для влаги оставаться не проницаемым, даже при высоких показателях гидростатического давления.

Давление, при котором вода начинает просачиваться в гидрофобизованные материалы (водоупорность), определяется в основном шириной пор, так как существующие водоотталкивающие покрытия имеют примерно одинаковую степень гидрофобности. Гидрофобизованные строительные материалы, имеющие капилляры со средним показателем диаметра равным около десяти микрон, может противостоять гидростатическому давлению около $1/3$ атмосферы, другими словами выдерживать, не впитывая в себя, объём воды высотой до двух метров. Учитывая тот факт, что сильный дождь при ураганных порывах ветра создает давление около 20 - 40 см водяного столба, то становится ясно, что обработка гидрофобизационным раствором защищает строительные материалы от попадания в них влаги очень надежно. Если гидростатическое давление влаги на строительный материал выше чем противокапиллярное, то после того как влага заполнит все поры материала начинает протекать процесс фильтрации, который происходит легче, то

есть коэффициент проницаемости составляет меньший показатель, чем, если бы материал был гидрофильным. Это обусловлено тем, что вода, проникая в мельчайшие поры и дефекты материала, полностью их заполняет. Это сопровождается процессами набухания, которые сокращают размеры пор, а также пептизации и расклинивания, результатом которых от поверхности отделяются малые частицы, закупоривающие поры. У материалов, обработанных гидрофобизирующим составом, эти процессы проявляются лишь в незначительной степени или не проявляются вовсе.

Противокапиллярное давление способствует пропитанным влагой гидрофобизованным пористым материалам высыхать гораздо быстрее, чем негидрофобизованным, которые впитали такое же количество влаги, так как влага стремится выйти из несмачивающихся капилляров, ее оттуда выдавливает противокапиллярное давление. Если необходимо выгнать влагу смачивающихся капилляров, необходимо применить давление извне. Отсюда следует вывод, что защита волокнистых, пористых или порошкообразных строительных материалов гидрофобизирующими составами от проникновения влаги возможна лишь при относительно невысоком гидростатическом давлении. Вследствие чего рекомендовать защиту резервуаров и емкостей, подводных гидротехнических сооружений, водопроводных труб и прочих водотранспортных, водоудерживающих или водоизолирующих сооружений посредством обработки гидрофобизирующими составами, находящихся под постоянным большим давлением воды нельзя. Это позволяет констатировать тот факт, что абсолютная водонепроницаемость возможна только в бетонных конструкциях, где исключены поры и капилляры. Это возможно осуществить в конструкциях, где используются специальные высококачественные бетоны.

С целью получения максимальной водонепроницаемости гидрофобизованных материалов необходимы не только большой краевой угол влаги с гидрофобным покрытием и шероховатая структура лицевой поверхности материала, обеспечивающая наибольший краевой угол смачивания. Необходимо также, чтобы с целью исключения понижения краевого угла гидрофобная пленка плохо впитывала в себя влагу. Совокупность этих качеств может обеспечить на начальных этапах либо водонерастворимые, либо, что более эффективнее, изначально водорастворимые, но в составе бетонной основы, переходящие в гидрофобные добавки.

Научно доказано, что объемный метод гидрофобизации строительных материалов эффективнее, с точки зрения долговечности, чем поверхностная обработка гидрофобизирующими или кольматирующими растворами. Это подтверждает следующий факт. В начале 20 века в Европе активно использовались флюаты (растворимые соли кремнефтористоводородной кислоты), которые наносили на лицевые поверхности природных материалов или штукатурки. По прошествии 25 лет флюатированный камень оказался в худшем состоянии, чем обычный. С тех пор флюатирование, как метод поверхностной обработки материалов был признан малоэффективным.

2. Гидрофобизаторы

Гидрофобизирующие вещества на рынке представлены достаточно обширно. Однако стоит отметить тот факт, что наиболее преобладают гидрофобизаторы силиконовые и кремнийорганические. В роли растворителей для данных гидрофобизаторов применяются вода (метилсиликонатные) или органические вещества (силановые и силоксановые гидрофобизаторы).

Преимущественно используются водорастворимые соединения так как они с экономической точки зрения наиболее приемлемые, за счёт этого они и распространены. Они применяются как для промышленной, так и для поверхностной гидрофобизации. Силиконаты на основе калия и натрия относятся к водоразбавляемым гидрофобизаторам. При их нанесении на поверхность материала происходит реакция с углекислым газом, который присутствует в воздухе, последующий распад и реакция с оксидами и гидроксидами, содержащимися в материале. В результате завершения всех реакций гидрофобная плёнка образуется на поверхности материала и стенках капилляров.

Натриевые и калиевые силиконаты могут поставляться в качестве растворов или концентратов в пластиковых флаконах или канистрах разного объёма. Если сравнивать натриевые силиконаты с концентратами на основе калия, то первые экономичнее за счёт более низкой стоимости. Вместе с тем они образуют карбонаты в процессе обработки материала, которые затем способны присоединять молекулы воды, что может послужить причиной постепенного разрушения из-за роста кристаллов внутри материала.

При приготовлении раствора из метилсиликонатных концентратов следует помнить о том, что должна строго соблюдаться точная последовательность и соотношения в рецептуре, иначе непредотвратимо образование высолов и разводов. Вынос различных солей на поверхность

материала, как следствие перемещения влаги – это высол. Результат можно увидеть на поверхности в виде солевых разводов. Образование высолов говорит о начальной стадии коррозии материала.

Силановые и силоксановые гидрофобизаторы разводят органическими растворителями (спирт этиловый, бензин, толуол и др.) в соотношении от 1:10 до 1:55. С экономической точки зрения, на первый взгляд, из-за их повышенной стоимости они менее выгодны. Однако стоит отметить, что они не формируют высолов, не разрушают материал и обладают повышенным сроком службы. Вышеупомянутые гидрофобизаторы поставляют в виде готовых к применению составов или концентратов.

Определяющими параметрами гидрофобизирующих веществ являются:

- сила водоотталкивания;
- длительность сохранения рабочих свойств;
- глубина пропитки;
- коэффициент паропроницаемости;
- время выдержки.

Расходование раствора находится в прямой зависимости от обрабатываемой поверхности. Например, для бетона это будет составлять 0,7-1,1 л/м², для оштукатуренной поверхности 0,75-1,25 л/м², для кирпича 0,8-1,1 л/м², для деревянных изделий 0,35-0,75 л/м², для известняка 0,6-0,9 л/м².

2.1 Добавки в бетоны и растворы

Применение высокоэффективных кремнийорганических добавок в бетоны и растворы представляет собой другую направленность гидрофобизации. Уникальностью химической структуры кремнийорганических соединений (КОС) является наличие в одной

макромолекуле полярных (гидрофильных) участков и неполярных (гидрофобных) групп, что предоставляет возможность производить на композиционную водо-цементно-песчаную смесь пластифицирующее действие. Сущность его заключается в следующем. Гидрофильные участки КОС нацелены к полярным составляющим бетонной смеси (воде и цементу), гидрофобные группы - к неполярным компонентам (песку, гравию и щебню), что в свою очередь позволяет создавать мостики, которые соединяют физически плохо совместимые фрагменты строительного раствора. Это ощутимо снижает водоцементное отношение, а, следовательно, уменьшает содержание крупных пор, которые являются микросборниками воды в материале. Вода страшна тем, что при замерзании она трансформируется в лед, который распирает поры, что содействует разрушению строительного материала.

Можно наблюдать два полезных эффекта при применении кремнийорганических соединений: гидрофобно-пластифицирующий и морозостойкий. Следствием этого служит сокращение объема пористой структуры за счёт совокупности следующих явлений: снижения водоцементного отношения, образования пластичной консистенции материала при меньших расходах воды. Хотелось бы также отметить, что на повышение морозостойкости имеют влияние и прочие факторы действия КОС: химическое взаимодействие с гидроксидом кальция оказывает содействие созданию плотной микрокапиллярной структуры цементного камня; за счёт понижения упругости пара происходит снижение температуры замерзания водного раствора. Так при внесении добавки КОС к весу вяжущего в количестве всего 1-2% можно убедиться, что она пластифицирует смесь, препятствует расслоению, уплотняет бетоны и растворы и оказывает гидрофобизирующее и противоморозное действия.

Также отмечается при добавлении кремнийорганических соединений препятствие карбонизации известьсодержащих материалов, образуя труднорастворимые соединения другой химической природы, что приводит к устойчивости к атмосферному воздействию.

2.2 Сущность гидрофобизации цементов

Материалы во время изготовления и твердения, равно, как и во время службы конструкции в большей степени подвергаются прямой зависимости от действия воды. От этого и зависят свойства цементов, растворов и бетонов как общие, так и индивидуальные. По отношению к воде цемент проявляет себя двояко – с одной стороны химическое сродство с водой органически присуще цементу, но в тоже время гидрофильность цемента, то есть способность, как в порошкообразном состоянии, так и в виде цементного камня хорошо смачиваться водой, что влечет за собой много негативных последствий.

Так, адсорбирующаяся влага приводит к налипанию особо мелких частиц цемента к мелющим поверхностям, затрудняя работу мельниц при помоле клинкера. После этого, во время транспортирования и хранения цемент поглощает влагу из окружающей среды, теряя при этом свою активность. Затем, в процессе изготовления бетонных (растворных) смесей цемент, как правило, иммобилизует весомый избыток воды, увеличивая при этом пористость цементного камня, что в свою очередь приводит к уменьшению прочности и стойкости.

В заключении, эксплуатационные свойства при продолжительном воздействии воды на отвердевшие цементные материалы могут сильно ухудшиться. Необходимо также отметить самым главным фактором негативного воздействия воды – это не прямой ущерб, а ожидаемое вредное воздействие. Результатом этого является трудность при подборе материала для конструкции, что в большинстве случаев заставляет

применять излишне большие коэффициенты запаса «химической прочности», так как не определен характер и размер от этого воздействия.

Из всего вышеперечисленного можно сделать вывод, что при взаимодействии цемента с водой имеет двойственный эффект - одновременно и полезный и вредный характер.

Однако гидрофильность цемента невозможно подвергать рассмотрению как обязательную его особенность, проявляющуюся на всех этапах его изготовления и применения.

Среди классиков мирового и отечественного бетоноведения давно бытует мнение о том, что необходимо корректировать свойства цемента по отношению к влиянию воды. Задача научной идеи исходила из преодоления противоречий, которые положила начало сама природа: модифицировать свойства цемента таким образом, чтобы он стал менее гидрофилен и даже приобрел «водоотталкивающие» свойства, хотя в то же время, когда на практике необходимо мог бы взаимодействовать с водой.

С тех самых пор и появилась такая задача – найти пути разработки новой технологии изготовления цемента. Данная технология должны была решить вопрос управления свойствами цемента по отношению к воде, причем в любых ее агрегатных состояниях, а самое важное – на всех периодах существования цемента. Другими словами технология должна контролировать свойства цемента с момента помола на цементном заводе, затем во время его транспортировки и складирования, далее во время приготовления бетонных смесей, и в завершении в период эксплуатации цементных материалов в конструкциях.

Первыми, кто разработал данную технологию, были советские бетоноведы Хигерович М.И. и Скрамтаев Б.Г. (а.с. № 84554 с приоритетом от 30.04.49). Разработанный ими цемент получил название гидрофобный. Он обладает следующими свойствами: во-первых, процессы негативного взаимодействия цемента с водой лимитированы, а способность к

нормальному гидравлическому твердению остается без изменений. Промышленное производство гидрофобных цементов было положено в СССР в начале 50-х годов на нескольких цементных предприятиях страны.

2.3 Условия получения гидрофобного цемента

Технология производства гидрофобного цемента отличается наличием дополнительной технологической операции: введение специализированных гидрофобизирующих добавок в процессе помола цементного клинкера. Также существует технология придания гидрофобных свойств уже готовому цементу, в ходе которой готовый цемент повторного домалывается в мельницах в присутствии гидрофобизаторов.

Проявление гидрофобных свойств цемента происходит благодаря формированию хемосорбционной пленки, возникающей на цементных зернах в процессе реакции гидрофобизирующих добавок со свободной известью, выделяющейся из силикатов цементного клинкера.

Для использования гидрофобного цемента по назначению придание цементу свойств несмачиваемости не должно мешать получению растворных и бетонных смесей. Затворение цемента или любого другого минерального порошкообразного вещества может быть только в том случае, если при смешивании данное вещество намачивается водой. В том случае если угол смачивания, образуемый каплей жидкости лежащей на твердой поверхности с этой поверхностью, будет больше 90° , то полное затворение невозможно. Вследствие этого невозможно, затворить размельченный битум жидкостью, также как и невозможно, получить равномерную смесь песка или цемента с ртутью.

Полное затворение гидрофобного цемента водой, а также смешение его с другими заполнителями возможно при условии, что гидрофобная оболочка не будет сплошной, и чтобы она имела свойство свободно

нарушаться и разрушаться при приготовления растворной или бетонной смесей. Поэтому необходимо, чтоб защитное покрытие зерен гидрофобного цемента имело особенное, а именно «решетчатое» строение. В таком случае достаточно небольших изменений целостности гидрофобного покрытия, для того чтобы произошла гидратация цемента. Это влечет открытие остальных поверхностей, имеющих гидрофильные свойства, и смачивание их водой. Происходящие при этом процессе изменения в виде углубления рельефа поверхности зерен способствуют распространению воды и равномерной реакции ее с цементом.

Увеличение степени шероховатости твердой поверхности уменьшает угол, под которым лежащая на поверхности капля прикасается к ней. Угол смачивания на поверхности, имеющей углубления, стремится к нулю. Например, капля воды не будет растекаться на горячей плите из-за образования тонкой выравнивающей паровой подстилки, но хорошо растекается на холодном металле.

Зерно гидрофобного цемента, при объемном взаимодействии с водой, раскрывается во множестве плоскостей, благодаря этому защитная пленка утрачивает свои свойства. Таким образом, в процессе приготовления растворной и бетонной смесей с применением гидрофобного цемента, свойства его гидрофобности не учитываются. В этом процессе этот цемент рассматривается как гидрофильный.

Зерна не гидрофобного цемента склеиваются сразу же после касания воды, но пленка, существующая на зернах гидрофобного цемента, предотвращают их соединение, благодаря этому при затворении этот цемент лучше смачивается водой, чем не гидрофобный.

Одним из основных условий получения гидрофобного цемента является наделение изолирующей оболочки таким строением, при котором цемент, смачиваемый водой, сможет взаимодействовать с ней, как и обычный не гидрофобный цемент. Этого характерного строения пленки

добиваются благодаря применению гидрофобизирующих, а не самих по себе гидрофобных добавок.

При проведении исследований было обнаружено, что использование отдельных гидрофобизирующих добавок, таких как технические мыла, в большей степени смоляные, зачастую сопровождается существенным притягиванием воздуха в структуру цемента. Высокое и неконтролируемое воздухововлечение значительно снижает прочность бетона. Это является отрицательным качеством гидрофобизированных цементов для производства тяжелых и положительным для производства легких, а также ячеистых бетонов.

2.4 Выбор гидрофобизирующих добавок. Их химические свойства

В процессе экспериментов в лабораторных условиях изучены свойства сотен различных веществ, возможных гидрофобизаторов. В итоге, были выделены три класса веществ:

- нафтеновые кислоты,
- жирные кислоты,
- смоляные кислоты.

Данные вещества в различной степени находятся в большинстве промышленных отходов, что способствует доступности и их дешевизне.

Процесс исследования был сведен к определению степени воздухововлекающих свойств различных составов – потому что как раз количество воздуха, вовлеченного в структуру приготовленной бетонной смеси определяет возможность и спектр применимости гидрофобизированных цементов в тяжелых бетонах.

При производстве легких, и, в особенности, ячеистых бетонов подход к оценке степени воздухововлечения противоположный. В этом

случае данное свойство позволяет значительно увеличить список допустимых к использованию гидрофобизаторов.

Сравнение пенообразующей способности смоляных, нафтеновых и жирных кислот дает представление о природе различий во влиянии, оказываемых на степень вовлечение воздуха. В процессе лабораторных исследований было бы неверным и ошибочным судить о воздухоудерживающих способностях различных гидрофобизирующих добавок, определяя их характеристики пенообразования и пенистости в обычной воде. Испытания в чистой воде были бы бесполезны, из-за того что результаты зависели бы от индивидуальных свойств добавки и не учитывали бы влияние и свойства среды, в которой протекает процесс на самом деле. В экспериментах необходимо учитывать, что свежесозданной цементной смеси свойственна сильная щелочная среда насыщенная положительно заряженными ионами кальция.

Характеристики ПАВ по степени пенообразования значительно меняются при изменении среды от чистой воды к воде имеющей ионы кальция и магния. Например, омыленные нафтеновые кислоты производящее сильное пенообразование в дистиллированной воде, не пенятся в растворе гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Омыленные смоляные кислоты, имеют противоположную особенность: хорошо пенятся в соленой воде, и не пенятся в чистой. Приведенные результаты имеют место при широком диапазоне насыщенности растворов.

Данные выводы являются закономерными, потому что общеизвестно, что в чистой воде смоляные мыла на основе щелочных металлов не так существенно пенятся, как щелочные соли нафтеновых и жирных кислот. Это происходит по причине разной степени гидролиза веществ.

Также стоит отметить, что увеличение количества солей щелочноземельных металлов значительно меняет характеристику

растворимости и пенообразующее свойство мыл. В насыщенной солями воде смоляные мыла образуют большое количество устойчивой пены, а мыла жирных и нафтенных кислот в такой же воде характеризуются существенно меньшим пенообразующим эффектом. Именно поэтому, например, в производстве бытовых мыл в состав мыла производимого в основном из жирных кислот, добавляют смоляные кислоты (канифоль) – в противном случае продукт не станет мылиться в жесткой воде [11].

Опыты по более подробному изучению характеристик поверхностной активности разных гидрофобизирующих добавок приводят к выводу, что нафтенат и олеат натрия значительно понижают поверхностное натяжение на границе фаз раствора и воздуха. Но при добавлении извести или цемента их поверхностное натяжение и, напрямую связанная с ним пенообразующая способность, становится такими же, как у обычной воды. Такой же результат происходит и при изучении водных вытяжек из цемента, изготовленного с гидрофобизирующими добавками олеиновой кислоты или мылонафта: пенообразующая способность вытяжек почти такая же, как и у чистой воды.

Смоляные кислоты применяются при производстве тяжелых, легких и ячеистых бетонов в качестве добавок для воздухововлечения. Они имеют обратные свойства - при замене иона натрия на ион кальция пенообразующая способность увеличивается. В цементной структуре на микропенообразование значительно влияет, в том числе, и наполнение микропузырьков воздуха минеральными продуктами взаимодействия цемента с водой и мелкими частичками заполнителей. Можно утверждать, что при наличии свободной извести в среде, которой проходит реакция смоляные кислоты имеют существенно большую воздухововлекающую способность, чем жирные или нафтенные кислоты.

Благодаря этому смоляные кислоты применяются для производства «воздухововлекающих» цементов. А для изготовления

гидрофобизированных цементов добавки выбирают таким образом, чтобы результат взаимодействия был с малой поверхностной активностью, не способным на активное микропенообразование.

Этими добавками являются, как правило, нафтеновые, высшие жирные и синтетические кислоты и их соли.

Нафтеновые кислоты, образованы окислением нафтенів при залегании нефтепродуктов в недрах земли, и на ее поверхности. Нафтеновые кислоты содержатся в составе сырой нефти. Наличие большого количества нафтеновых кислот в нефти говорит о невысоком её качестве.

Особенно большое количество нафтеновых кислот встречается в нефти, добываемой на территории бывшего СССР. В составе азербайджанской нефти содержится от 0.2 до 1.1%, а в нефти Прикарпатья - от 0.1 до 1.2% нафтеновых кислот, на месторождениях Западной и Восточной Сибири также добывается нефть с большим количеством нафтеновых кислот.

Также большое количество таких кислот содержится в румынской нефти (от 0,05 до 2,4%). В сырой нефти, добываемой на территории США в Пенсильвании и Калифорнии - имеется незначительное содержание нафтеновых кислот. В связи с этим американская строительная отрасль почти не использует строительные химические добавки производимых из нафтеновых кислот. Широкое применение в Америке имеют добавки на основе смоляных кислот (типа микропенообразователя Винсол), которые, как уже отмечалось выше, не годны для применения в производстве гидрофобизированных цементов ввиду их повышенного воздухововлечения, негативно отражающегося на прочностных характеристиках тяжелых бетонов.

Главное промышленное сырье для выделения нафтеновых кислот - это щелочные отходы, собираемые при химической очистке дистиллятов

нефти, в особенности солярового и других погонов с высокой температурой кипения. Также данные производственные отходы называют мылонафтом. Мылонафт может состоять до половины объема из воды. Из него производят безводный асидол, представляющий собой технические нафтенновые кислоты, обращение с которыми при перевозке и хранении гораздо удобнее, чем с мылонафтом.

Молекулярный вес нафтенновых кислот варьируется в диапазоне от 155 до 230. Удельный вес, в свою очередь, варьируется в диапазоне от 0.930 до 1.09. Температура точки кипения при нормальном давлении от 215 до 300°C, благодаря этому в процессе гидрофобизации даже сильно горячего клинкера не совершается значимого испарения гидрофобной добавки. Температура кристаллизации нафтенновых кислот очень низкая, не больше чем минус 70-80°C. В связи с этим в зимних условиях проще использовать морозостойкий асидол, чем мылонафт, в котором в процессе замерзания воды смесь расслаивается на лед и нафтенновые кислоты.

Нафтенновые кислоты отличаются отсутствием воздействия на металлический алюминий. Металлическое железо в несущественной малой степени растворяется в свободных нафтенновых кислотах, и придает им незначительную красно-бурую окраску, но, при этом, совсем не поддается воздействию мылонафта. При реакции с цементным порошком нафтенновые кислоты, как и мылонафт формируют кальциевые и другие соли, не вступающие в реакцию с железом.

К нафтенновым кислотам часто ошибочно причисляют нефтяные сульфокислоты, из-за того, что в некоторых сферах промышленности данные материалы взаимозаменяемы. Сходство этих веществ заключается в том, что нефтяные сульфокислоты, также как и мылонафт, получают в процессе химической очистки нефтяных дистиллятов. Но нефтяные сульфокислоты, также известные под названием «контакт Петрова», состоящие из самих сульфокислот, воды, масла и малой доли серной

кислоты, в производстве гидрофобного цемента не применяются, так как щелочные (а также и щелочно-земельные) соли сульфонафтяных кислот в водном растворе хорошо и устойчиво пенятся. Благодаря этому их свойству, основывается производство пенообразователей для пенобетона.

Из разряда жирных кислот в получении гидрофобного цемента нашли применение технические кислоты, производимые из животных и растительных жиров, а также промышленные отходы, содержащие высшие жирные кислоты.

Животные жиры состоят из стеариновых, пальмитиновых и олеиновых кислот в форме смесей их триглицеридов. Бывают также глицериды лауриновых, масляных и других кислот. В некоторых жирах, таких как китовая ворвань, встречаются свободные жирные кислоты. Свободные жирные кислоты, также присутствуют в шерстяном жире наряду с глицеридами.

В растительных маслах масличных растений растущих в климатических условиях России, основную роль играют пять основных жирных кислот: олеиновая, линолевая, линоленовая, пальмитиновая и стеариновая. В растительных маслах также находятся и другие высшие жирные кислоты, например рициноловая, эруковая, арахидовая. Они также являются подходящими гидрофобизирующими добавками, но редкость, с которой они встречаются в природе, не позволяет использовать их, в качестве добавок для строительной индустрии.

Наиболее пригодными для производства гидрофобного цемента являются такие индивидуальные жирные кислоты, которые при нормальных условиях имеют жидкое агрегатное состояние. Поставленным требованиям, в первую очередь, соответствует олеиновая кислота, на её использование в производстве было сосредоточено внимание ранее.

С развитием технологий и географии нефтехимической отрасли большое значение в изготовлении гидрофобного цемента получили

синтетические жирные и нефтяные кислоты. Они производятся из парафинов и жидких углеводородов, содержащихся в нефти. Кислоты, полученные путем окисления парафина по своим свойствам и строению похожи на жирные кислоты. Кислоты циклического строения, получаются при окислении керосина и других лёгких фракций нефти.

Благодаря прогрессу технологии нефтехимического производства существует возможность получения синтетических жирных кислот (СЖК) во фракционированном виде, что позволяет, в свою очередь, управлять получением тех или иных технических характеристик получаемого цемента. Выбирая определенную фракцию СЖК возможно направленно влиять на дисперсность и степени проявления гидрофобного эффекта цементов различного минерального состава, а также управлять эксплуатационными свойствами получаемых цементных растворов и бетонов.

2.5 Химические свойства веществ, из которых состоят гидрофобные пленки на цементных зернах

Для решения задачи гидрофобизации используются такие химические вещества как нафтеновые, смоляные и жирные кислоты. О том, что эти вещества могут образовать гидрофобные плёнке на зернах цемента, можно говорить, отталкиваясь от существующих знаний о направленности и химических свойствах на основании уже изученных общих качеств и свойствах этих химических веществ. Хотя опытному изучению не был подвергнут состав этих веществ, с точки зрения возможности сформировать из них гидрофобные пленки.

Кислоты нафтеновые и жидкие жирные являются гидрофобизирующими добавками за счет того, что они могут контактировать с клинкерной частью почти всякого цемента с любым химико-минералогическим составом клинкера. В цементе содержится

окись кальция, с которой и вступают в реакцию кислоты и водорастворимые их соли. О том, что эти добавки способны к реагированию именно с клинкерной частью, свидетельствует тот факт, что считая от веса цемента, всего-навсего сотые доли процента окиси кальция необходимы для реализации реакции нейтрализации кислот или для обменных реакций с их солями.

Промышленность мыловарения основывается на следующих изучениях, которые хорошо изучены, а именно на свойствах мыл металлических, включая кальциевые, которые образуются (при изучении обычными методами) благодаря двойному обмену окислов металлов и их солей и щелочных мыл в водных растворах.

Несмотря на то, что металлические мыла, получаемые при недостатке воды, или можно сказать в безводной среде (при получении гидрофобного цемента) могут обладать в некоторой степени другими свойствами, чем мыла, образуемые традиционным образом в водной среде, однако с распространенной последовательностью можно полагать, что приведенные ниже персональные свойства металлических мыл также присущи и для соответственных солей, получаемых в цементных системах.

Краткой описательной характеристикой кальциевых мыл высших жирных кислот может служить следующее – водонерастворимость, белый цвет. Температурами плавления чистых мыл, таких как олеат кальция и линолеат являются значения 83-84° и 71° соответственно. Также можно отметить, что на внешний вид мыла ненасыщенных жирных кислот пасто- или мазеобразны.

Помня о водонерастворимости высших жирных кислот кальциевых солей, также можно упомянуть и о том, что низшие жирные кислоты, кончая капринатом и лауратом кальция, в большом объеме горячей воды подвергаются растворению.

Магниево-мыла высших жирных кислот в свою очередь фактически совершенно нерастворимы.

Необходимо также отметить и тот факт о кальциевых, а также и прочих металлических мыл высших жирных кислот не имеют способности формировать гидрогели, вследствие того, что они не набухают в воде, так как у них отсутствует способность образовывать соединения с водой.

Частично кальциевые мыла могут представлять коллоидный раствор, хотя это наблюдается при большом разведении, так в частности в водном растворе 2-4-процентном. Устойчивость коллоидного раствора кальциевого мыла жирных кислот можно увеличить, то есть такой раствор не будет осаждаться, путем добавления защитных коллоидов, одним из примеров которых могут служить желатины.

Натровые мыла более эффективны, чем кальциевые мыла в отношении повышения поверхностного натяжения, так как вторые, приобретенные в коллоидном состоянии приблизительно в два раза слабее, чем соответствующие им первые. Стеарат кальция невозможно приписать к поверхностно-активным добавкам, потому как он совершенно не меняет поверхностное натяжение воды.

Из натровых нафтенных мыл, возможно, получить как полутвердые, так и липкие массы при помощи двойного обмена с растворами солей. Первые (полутвердые массы) получаются из растворов солей кальция, магния, алюминия и бария; вторые, в свою очередь, из солей свинца, железа, меди и цинка, но неизбежно со сравнительно высоким содержанием воды. Рассмотрим несколько примеров – нафтенату алюминия свойственны пластично-эластичные свойства, а нафтенаты хрома относятся к хорошим адгезивам.

Нафтенные кислоты кальциевых мыл образуют пластичные смазки крайне равномерные и вязкие, при смешении с минеральными маслами могут быть использованы как защита от коррозии, как частей машин, так и

оружейных стволов. Нафтенаты обобщенно являются веществами, которые замедляют химические реакции, другими словами выступают ингибиторами в соединениях, сохраняющие железо от коррозии. Нелишним будет обозначить, что пластичность кальциевых нафтенатов будет отмечаться лишь в присутствии воды, а после ее испарения кальциевые соли нафтенновых кислот становятся твердыми веществами.

Делая вывод о вышесказанном, хотелось бы отметить, что защитным слоем на зерне гидрофобного цемента образуется при помощи кальциевых солей нефтяных или жирных кислот, так как они водонерастворимы и имеют влагоотталкивающие характеристики.

2.7 Интенсификация помола цемента при использовании гидрофобизирующих добавок

Цементный клинкер является поликристаллическим упругим твердым телом, состоящим:

- от 75 до 82% минералов силикатов;
- от 18 до 25% минералов плавней.

Данные минералы имеют различные показатели хрупкости и, соответственно, размалываемость.

В процессе помол клинкера и производства цемента выделяют три этапа:

1) Дробление клинкера до удельной поверхности равной 1200-1500 кв см на грамм пропорциональна получаемой поверхности раздробляемого материала. Клинкер ломается по дефектам своего строения.

2) Этот этап, отличается увеличением удельной поверхности от 1200 – 1500 до 2300 – 2700 кв см на грамм, сопротивление дроблению усиливается. Степень перемалываемости клинкера на данном этапе

зависит от его структуры: размеров, формы, характера кристаллических связей, от содержания стеклофазы и т.д.

3) прямая зависимость между затратами энергии на дробление и увеличением удельной поверхности клинкера прекращается. Увеличение удельной поверхности превышающий 2700 кв см на грамм возможно только благодаря противодействию налипанию и склеванию частиц, развивающимися в геометрической прогрессии при настолько тонком помоле.

При столь мелком помоле клинкера мельчайшие частички раздробленного цемента прилипают к мелющим предметам, а также внутренним поверхностям мельниц достаточно крепким слоем, а также слепляются друг с другом, образуя комки. Этот фактор значительно ухудшает условия помола клинкера, в связи с этим продолжение процесса помола экономически нецелесообразно.

В связи с этим, от имевшей место в середине 20 века практика дополнительного помола цемента на местах с применением вибрационных и шаровых мельниц, было решено отказаться, так как затраты энергии при этой процедуре превосходила возможную выгоду от использования цементов с высокими марками. Значительную помощь в процессе помола на местах обыкновенных цементов могут оказать интенсификаторы помола. И в особенности - гидрофобизирующие добавки.

Польза гидрофобизирующих (также как и действие простых пластифицирующих и гидрофобно-пластифицирующих ПАВ), в большей степени, видна в процессе перемола цемента. Установлено, что с уменьшением размера частиц цемента увеличивается его активность. Это позволяет уменьшить расход цемента на единицу массы готового продукта в процессе производства бетонов с необходимыми прочностными характеристиками. Помимо этого, увеличение степени помола цемента позволяет экономить электрическую энергию, и, кроме того, увеличивать

производительность применяемого при производстве оборудования. Также уменьшается износ материала поверхности перемалывающих частей мельниц и снижаются общие цеховые расходы. Благодаря этому, использование добавок, увеличивающих степень помола цементного клинкера, имеет широкое практическое применение.

Существующий опыт демонстрирует то, что при применении добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) либо увеличивает производительность мелющего оборудования, либо уменьшает размер частиц цемента при постоянной производительности мельниц. При этом среди добавок, увеличивающих степень помола (триэтаноламин, этнленглпколь и другие) простые гидрофобизирующие и гидрофобно-пластифицирующие добавки имеют не меньшую, а зачастую даже большую эффективность.

Интенсификация помола цемента с применением ПАВ происходит из-за совокупности нескольких причин, из которых можно выделить основные:

- предотвращение слипания мельчайших частиц;
- повышение насыпной массы размалываемого продукта;
- и адсорбционное понижение твердости мелимых продуктов (эффект П.А. Ребиндера).

Благодаря продолжительному изучению установлено, что размалывание продуктов в мельницах (в особенности, в шаровых и вибрационных мельницах) всегда сопровождается обратным по своему действию процессом слипания микрочастиц. При исследовании микроскопом ясно видны скопления частиц, тесно агрегированных одна с другой. Эти комочки принято называть - флоккулами.

Чем больше становится дисперсность цемента в мелющем оборудовании, тем большее количество флоккул образуется. Таким же образом происходит формирование наслоений - подушек из прилипших

друг к другу частиц цемента на мелющих телах и стенках мельниц. Это приводит к возникновению непроизводительных, холостых ударов мелющих тел, снижающих эффективность перемалывания и увеличивает его энергозатраты. При этом увеличивается работа трения, приводящая к тому, что часть затрачиваемой механической энергии, необходимой для помола, переводится в тепловую, что, в свою очередь, приводит к повышению температуры перемалываемого цемента. Производительность мелющего оборудования в целом снижается.

Образно выражаясь, можно сказать, что агрегирование - есть «злейший враг» помола. Ко всему прочему флоккулы, присутствуя в готовом цементе, не распадаются под действием воды при затворении и из-за этого снижают равномерность распределения цемента и эффективность его использования в производстве бетона.

Для обоснования причин, по которым происходит слипание размалываемых твердых частиц и их налипание на другие тела предложены две основные гипотезы:

- 1) электризация частиц в процессе контакта;
- 2) различия молекулярных сил, проявляемых на поверхности и глубине перемалываемого цемента.

Не предлагая объяснение исчерпывающе природы данного явления, обе гипотезы, приводят к одинаковому способу решения данной проблемы – адсорбция и (или) хемсорбция тонких (молекулярных или сравнимых по толщине) слоев поверхностно-активных веществ на поверхностях, образующихся на перемалываемых веществах.

Повышение насыпной массы перемалываемого вещества под воздействием поверхностно-активных веществ приводит к существенному увеличению производительности мелющего оборудования, благодаря увеличению массы загруженного в мельницу мелимого вещества.

При перемолке цемента с применением добавок поверхностно-активных веществ физико-химические свойства его частиц изменяются так, что снижается сцепление поверхностей между различными частицами, и гидрофобизированный цемент укладывается с большей плотностью, чем обычный, то есть имеет увеличенную насыпную массу, что означает что мельница помещает большую массу продукта. Это содействует интенсификации помола, то есть увеличению выхода перемолотого цемента при существующей пропорции массы мелющих тел и объема загруженного вещества в мелющее оборудование, при неизменных затратах на расход энергии. Это означает, что на некоторых стадиях процессов помола цемента положительное действие ПАВ заключается не только в разрушении флоккул в процессе их работы (см. выше), но также и в повышении насыпной массы материала, загруженного в мельницу.

Молекулы поверхностно-активных веществ, оказываясь внутри микрощелей мелящего вещества при его помоле, производит распирающее изнутри действие, что обуславливает увеличение эффективности диспергирования. Адсорбирующиеся молекулы и ионы попадают из окружающей среды на существенную глубину в изменяемую под воздействием мелющих сил зону твердого тела по многочисленным микротрещинам, возникающим при деформации. Чем больше напряжение, возникающее в теле в процессе деформации, тем интенсивнее будет эффект адсорбционного снижения твердости.

В научных трудах основателя изучения явления адсорбционного понижения твердости под влиянием поверхностно-активных веществ, академика Ребиндера П.А. упоминается, что адсорбционные прослойки производят сильное раздвигающее воздействие в наиболее узких местах клинообразных щелей, куда только имеется возможность проникнуть этим прослойкам. Прекращение внешних усилий приводит к затруднению или, как минимум, замедлению смывания начальных участков микротрещин под

воздействием адсорбционных слоев. Увеличению эффекта снижения твердости тел приводит наибольшая разность полярностей на поверхности раздела, из-за полярного строения молекул поверхностно-активных веществ.

Три указанные выше фактора объясняют положительное действие добавок ПАВ на диспергирование цемента. Невозможно определить, какой из них является основным. Известно то, что от выбора вида ПАВ и его пропорции существенно зависит повышение эффективности помола.

Для этого, добавка в мелющее оборудование при помоле, столь часто встречающегося и недорогого отхода нефтехимической отрасли, как синтетические жирные кислоты оправдана с технической, и экономической точек зрения.

Менее выгодными является добавление других гидрофобизирующих добавок – природных жирных кислот и нафтенных кислот. В основном, из-за их высокой цены в сравнении с СЖК.

Сравнение разных добавок, интенсифицирующих диспергирование цемента, применяющихся в промышленности демонстрирует (см. таблицу 2.1), что из различных интенсификаторов помола наиболее предпочитаемыми являются гидрофобные добавки.

Таблица 2.1 - Добавки, интенсифицирующих диспергирование цемента

Наименование добавки – интенсификатора помола	Дозировка в % от веса клинкера	Группа по степени интенсификации помола клинкера	Остаток на сите 4900 отв./см ² в % к контрольным
Асидол-мылонафт	(0.1); 0.2	1-а	2.7 - 34
Мылонафт	0.2		

Продолжение таблицы 2.1

Олеиновая кислота	0.1	1-б	
Композиция: 0.05% олеиновой кислоты и 0.1% мылонафта	-		
Тальк	7.0		
Пластимент СПА	0.5		
Отходы рыбной промышленности «фузы»	0.3		
Лигносульфонат технический ЛСТ (термополимер)	(0.1); 0.2; 0.25	2	35 – 64
Лигносульфонат технический ЛСТ (жидкость)	(0.1); 0.2; 0.25; 0.3		
Композиция: 0.05% мылонафта и 0.1% ЛСТ (жидкость)	-		
Керосиновый контакт	0.2		
Рыбий жир	0.1		
Кислый гудрон	0.2		
Битумозный песчаник	0.4	3	79 - 88
Деготь каменноугольный газовый	0.3		
Горючий сланец	0.35; 0.5; 0.7		

Примечание: в скобках приведены варианты дозировок добавок интенсификаторов, не считающиеся оптимальными.

2.8 Предотвращение потери активности цемента при перевозках и хранении

Известен тот факт, что цементы, имеющие высокие марочные характеристики, утрачивают активность в процессе хранения. Так, например, цементы с марками «М400» и «М500» утрачивают за 3-6 месяцев хранения до одной трети доли своего показателя активности. Еще более существенными бывают утраты активности в случае хранения тонкомолотых и быстротвердеющих цементов, имеющих высокие марочные характеристики. Поэтому их заводские высокие свойства, на практике, не способны полностью реализоваться в работе.

Для сохранения характеристик цемента в процессе хранения и транспортировки его предельно защищают от углекислоты и влаги, имеющимися в атмосфере. В этом способствуют упаковка в специализированные пропитанные битумом многослойные мешки, металлические барабаны, специальные силосы и контейнеры и так далее.

Бывают и другие методы. Например, в процессе крупного строительного производства в районе Панамского канала, где существует период дождей протяженностью 8 месяцев и относительная влажность воздуха не редко составляет 100%, внутреннюю поверхность силосов, покрывают специализированной алюминиевой краской, которая позволяла уменьшать образование конденсата. Швы силоса промазывались составами из битума. Привлекаемый для вентиляции и движения цемента воздух обязательно осушался.

Менее трудоемкий и более экономичный метод предотвращения уменьшения активности цемента при хранении и перевозке - это его гидрофобизация.

Этот прием получил широкое применение в СССР. Особенно при транспортировке цемента в регионы Сибири. Часто цемент транспортировали открытым способом на баржах. В процессе выгрузки,

воду, накопившуюся на поверхности цемента от осадков, откачивали, а цемент отправляли для применения по прямому назначению. Также бывали случаи, когда баржи, не успев доставить цемент к месту назначения в срок, останавливались на зимовку. По весне фиксировалась всего лишь незначительная порча верхнего слоя цемента.

При одновременном помоле (дополнительном помоле) цемента с гидрофобизирующей добавкой, на зернах цемента образуется покрытие из ориентированных больших ассиметричных молекул гидрофобизирующей добавки. Это было лабораторно установлено методом определения угла смачивания.

Этот слой очень мал и в лучшем случае идентичен толщине молекулы гидрофобизирующей добавки. При размере молекулы, например, олеиновой кислоты равной 1.1×10^{-7} см и диаметре цементных зерен в 5×10^{-3} см отношение толщины гидрофобной пленки к размеру цементного зерна равно 0.2×10^{-4} см. Примерно в равное количество раз толщина спички меньше, высоты 25-этажного здания.

Гидрофобное покрытие, формирующаяся на цементных зернах, предотвращает от попадания воды в них. Но через это покрытие свободно попадают пары воды и углекислый газ, хотя и в небольшом количестве. Так, гидрофобизированные цементы при 3-6-месячном хранении на открытом воздухе, насыщенном водяным паром, имеют прирост массы около 2-3%, а у обычных цементов прирост массы составляет до 20%. Прирост наличия углекислого газа в гидрофобном цементе исчисляется сотыми или десятными долями процента, а у обычных цементов этот показатель в 8-12 раз больше.

Более детальное изучение данных способностей гидрофобного цемента, и соответствующие расчеты обосновали вывод, что защитное покрытие на цементных зернах не сплошное, а имеет прерывистую («сетчатую») структуру.

Аналогом данного покрытия может послужит сетка из ткани, покрытая парафином. Через отверстия такой сетки пары и углекислый газ свободно проходят, а жидкая фаза воды останавливается, так как угол смачивания будет больше прямого угла 90° , то есть вода не будет смачивать покрытую парафином ткань. Также можно провести аналогию с жировой смазкой, защищающей от намокания перья водоплавающих птиц.

Свойство тел впитывать влагу из атмосферы именуют гигроскопичностью. Но отношение этого термина к цементу применимо только условно. Гигроскопичность, в простом случае, является поглощением телом влаги. Этот процесс является обратимым – при понижении давления пара, впитанная ранее влага, может испариться.

Впитанная цементом за счет гигроскопичности влага вступает в химическую реакцию с клинкером цемента, превращается при этом (необратимо портит цемент) и не имеет возможности вернуться в атмосферу, при нормальных условиях.

Впитывание пара цементном является сложным процессом. Тут протекает не только поглощение пара в чистом виде, но и образование капиллярного конденсата, и химическая реакция с цементом. При этом в результате разложения цемента под воздействием воды и присоединение молекул воды к ионам клинкерных минералов получают новообразования, показатель гигроскопичности которых отличается, от не вступавших в реакцию частиц цемента.

Процедуру впитывания водяных паров из атмосферы и реакции их с частицами цемента разделяют на три последовательные фазы.

Первой фазой является впитывание паров воды растворимыми под воздействием воды составляющими цемента. Это сопровождается образованием на поверхности частиц слоя концентрированного водного раствора. Давление паров этого раствора ниже, чем давление паров воды, в атмосфере, и воздух, находящийся в промежутках между частицами

цемента. На характеристики процесса гигроскопического впитывания паров воды на данном этапе оказывают влияния, в основном, следующие условия: относительная влажность воздуха, температура воздуха, температура цемента, удельная поверхность цемента, химико-минералогический состав, скорость диффузии пара через неподвижные пленки воздуха, окружающие цементные зерна, и, таким образом, степень уплотнения цементного порошка и наличие конвекционных токов влажного воздуха. Также, значение имеет начальная степень сухости цементного порошка, так как в процессе высушивания исчезают адсорбированные пары и газы, и цемент гидрофилизуется.

Второй фазой является капиллярная конденсация, то есть постепенное превращения пара в жидкость в капиллярах. Когда в порах начинает образоваться жидкая фаза, в них образуются мениски. В процессе стенки пор намокают, и упругость пара над менисками оказывается меньше, чем над поверхностью. Если стенки являются гидрофобными, то образуется обратная зависимость. Вогнутость (в случае, если это обыкновенный цемент) или выпуклость (в случае, если это гидрофобизированный цемент) мениска жидкости в капиллярах цемента помогает конденсации паров или затрудняет ее. По степени увеличения давления пара образование конденсата происходит все в более и более крупных порах. Максимальная величина сорбции, которой соответствует насыщенный пар, характеризуется заполнением жидкостью всего объема пор.

Третьей фазой является – химическое взаимодействие впитанной влаги и цемента. Данный процесс достаточно длителен и способен продолжаться вплоть до полного израсходования клинкера в цементе.

Все три фазы могут накладываться. Капиллярная конденсация пара прямо связана с его впитыванием, а от степени конденсации влаги зависят показатели процесса реакции клинкера с водой в цементе.

Опытное вычисление поглощения водяного пара на цементах при относительной влажности 100% и 75% показана в таблицах ниже (см. таблицу 2.2 и таблицу 2.3 соответственно).

Таблица 2.2 - Поглощение водяного пара на цементах при влажности 100%

Вид цемента подвергнуто го испытанию	Сорбция водяного пара различными видами цемента при влажности 100%, через время (сутки)															
	1	2	3	6	10	13	18	23	30	40	50	65	80	90	100	200
Обычный (контроль)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
то же, но гидрофоб- ный 0.2% канифольно го мыла	8.0	8.5	10	11.0	14.5	15.7	15.8	15.7	14.9	16.4	18.1	22.2	22.0	21.2	25.0	40
то же, но гидрофоб- ный 0.2% мылонафта	8.0	11.3	15.6	14.0	16.3	26.0	34.8	34.0	33.5	35.0	38.4	38.6	41.0	40.0	38.0	42
то же, но гидрофоб- ный 0.2% олеиновой кислоты	8.0	7.0	8.0	9.0	13.0	16.5	18.0	19.0	20.5	22.4	23.4	25.5	24.8	27.0	29.0	32

Примечание: За 100% принято увеличение веса образцов контрольного цемента

Таблица 2.3 - поглощение водяного пара на цементах при влажности 75%

Вид цемента подвергнутого испытанию	Сорбция водяного пара различными видами цемента при влажности 75%, через время (сутки)												
	1	2	3	9	12	18	22	30	60	70	85	100	200
Обычный (контроль)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
то же, но гидрофобизированн ый 0.2% канифольного мыла	23.3	30.6	29.2	32.8	36.0	39.4	42.0	53.0	61.5	61.5	58.0	40	34
то же, но гидрофобизированн ый 0.2% олеиновой кислоты	18.5	15.8	12.5	21.2	22.6	23.0	23.0	28.6	23.0	21.7	21.0	13.7	18.5

Примечание: За 100% принято увеличение веса образцов контрольного цемента

Также стоит обратить внимание и сравнить показатели лабораторного вычисления наилучших дозировок гидрофобизирующих добавок трех классов:

- жирные кислоты (олеиновая кислота);
- смоляные кислоты (канифольное мыло);
- нафтенновые кислоты (мылонафт)

Результаты эксперимента приведены в таблице ниже (см. таблицу 2.4)

Таблица 2.4 – Наилучшие дозировки гидрофобизирующих веществ

Вид цемента подвергнутого испытанию	Сорбция водяного пара в зависимости от дозировки и вида гидрофобизирующих добавок при влажности 75%, через время (сутки)															
	1	2	3	6	10	13	18	23	30	40	50	65	80	90	100	200
Обычный (контроль)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
то же, но гидрофобизирова нный 0.100% олеиновой к-ты	8.0	7.0	8.0	9.0	13.0	16.5	18.0	19.0	20.5	22.4	23.4	25.5	24.8	27.0	29.0	31.3
то же, но гидрофобизирова нный 0.025% олеиновой к-ты	14.4	18.3	24.9	36.0	48.0	54.5	62.5	66.0	69.5	74.5	77.0	79.5	80.5	80.5	85.0	86.5
то же, но гидрофобизирова нный 0.010% олеиновой к-ты	18.0	26.2	37.6	63.5	78.0	65.5	75.0	75.5	75.5	79.0	80.0	81.0	84.0	84.5	88.0	83.0
то же, но гидрофобизирова нный 0.20% каниф. мыла	8.0	8.5	10.0	11.0	14.5	15.7	15.8	15.7	14.9	16.4	18.1	22.2	22.0	21.2	25.0	40.0
то же, но гидрофобизирова нный 0.05% каниф. мыла	23.0	24.0	31.0	41.0	61.0	58.0	57.5	60.0	65.0	68.0	71.0	74.0	72.0	72.0	77.0	72.0

Продолжение таблицы 2.4

Вид цемента подвергнутого испытанию	Сорбция водяного пара в зависимости от дозировки и вида гидрофобизирующих добавок при влажности 75%, через время (сутки)															
	1	2	3	6	10	13	18	23	30	40	50	65	80	90	100	200
то же, но гидрофобизирова нный 0.02% каниф. мыла	16.0	29.6	34.0	46.0	57.0	65.0	70.0	74.0	77.0	78.0	81.0	81.0	82.5	82.5	86.5	81.0
то же, но гидрофобизирова нный 0.20% мылонафта	8.0	11.3	15.6	14.0	16.3	26.0	34.8	34.0	33.5	35.0	38.4	38.6	41.0	40.0	38.0	43.0
то же, но гидр- ый 0.10% мылонафта	8.8	17.0	23.4	29.0	39.0	44.4	49.0	51.0	51.5	53.0	57.0	55.0	57.0	57.5	60.0	58.0
то же, гидр-ый 0.05% мылонафта	14.4	26.8	31.0	41.0	54.5	63.5	71.5	72.5	75.5	77.5	83.0	83.0	84.0	84.0	85.0	80.0

Примечание: За 100% принято увеличение веса образцов контрольного цемента.

После гидрофобизации цемента его способность к поглощению влаги из атмосферы значительно снижается. Определенное расположение ассиметрично-полярных молекул гидрофобизирующих поверхностно-активных веществ, повернутых углеводородными радикалами наружу, содействует формированию гидрофобных покрытий на частицах цемента.

В связи с этим гидрофобизированные цементы, в основном, не слеживаются при долгом хранении и транспортировке.

Например, гидрофобизированные цементы фабричного производства, имеющие в качестве гидрофобизатора 0,2% мылонафта или 0,1% олеиновой кислоты, хранились в запечатанных бумажных мешках в холодном складе с деревянным полом. Мешки сложены в два ряда в высоту, не имели прокладок между рядами. Помимо обычно используемых в таких случаях четырехслойных мешков, также использовали «двойную» тара, то есть бумажные мешки были вложены один в другой. При составлении акта о состоянии цементов спустя год было отмечено, что контрольные образцы обычного цемента слежались во всех двух способах упаковки («двойная» тара также не смогла уберечь цемент от слеживания). Гидрофобизированный цемент, в обоих видах упаковки сохранил показатели сыпучести, комки не обнаружены.

Позже была проведена более точная лабораторная проверка степени смешиваемости трех различных видов цементов, отличающегося минералогическим составом: алитово-браунмиллеритовый (Б-2), алитовый (Щ-2), менее алитовый (КО). Гидрофобизацию данных образцов цементов производили в лабораторном мелющем оборудовании с добавлением различных гидрофобизирующих (олеиновая кислота, мылонафт, асидол-мылонафт, канифольное мыло, окисленный парафин), гидрофобизирующее-пластифицирующих (технические лигносульфонаты – ЛСТ) и гидрофобно-пластифицирующих (мылонафт+ЛСТ, асидол-мылонафт+ЛСТ) добавок (см. таблицу 2.5)

Таблица 2.5 – Степень смешиваемости различных видов цементов

Вид цемента по минералогическому составу	Количество пришедшего в негодность (скомковавшегося) цемента в %, в зависимости от вида примененной добавки								
	Без добавок (контроль)	Гидрофобизирующие добавки					Гидрофобно-пластифицирующие добавки		Гидрофолизирующее-пластифицирующие добавки
		Олеиновая кислота 0.1%	Мылонафт 0.2%	Канифольное мыло 0.2%	Асидол-мылонафт 0.1%	Окисленный парафин 0.1%	Мылонафт 0.05% + ЛСТ 0.015%	Асидол-мылонафт 0.1% + ЛСТ 0.1%	ЛСТ 0.15%
Щ-2 – 100 дней хранения навалом при влажности 75%	85.0	1.0	1.0	3.0	-	-	-	-	-
КО - 1 год хранения в мешках при влажности 65 – 75%	60.0	-	-	-	3.0	-	23.5	-	54.4
Б-2 – 1 год хранения в мешках при влажности 65 – 75%	57.8	-	-	-	-	3.6	-	28.0	57.6

Примечание: знак « - » означает, что в такой комбинации опыт не производился.

Производственные наблюдения, а также лабораторные опыты доказательно свидетельствуют, что гидрофобизированный цемент не подвержен слеживанию в процесс хранения и транспортировки, как упакованный в мешках, так и складированный навалом, в том числе открытым способом. Спустя 12 месяцев хранения, гидрофобизированные цементы оставляют до 97% от своей изначальной сыпучести, когда обычные цементы имеют долю испорченного цемента составляющую от 60 до 85%.

Более того, при контакте с водой гидрофобизированный цемент не подвержен порче. Например, приготовленный в заводских условиях гидрофобизированный цемент, включающий добавку в 0,1% олеиновой кислоты, был упакован в джутовые мешки и погружен на 8 суток в воду – цемент не намок и сохранил свою сыпучесть. В условиях перевозки гидрофобизированного цемента на грузовом автомобиле под сильным дождем на расстояние 40 км бумажные мешки, в которые он был упакован, совсем размокли, а цемент, в свою очередь, оказался под слоем воды, но остался сыпучим.

Плюс ко всему, улучшение характеристик хранения гидрофобизированных цементов приводит к настолько же значимому улучшению характеристик получаемых бетонов, и в том числе – показателей прочности. Подтверждением этому служит эксперимент, проведенный по так называемому «ускоренному методу». Цемент, уложенный слоем в 15 см на противне, лежал 90 суток при относительной влажности воздуха порядка 80% и температуре около 20°C. В точно таких же условиях находился цемент, гидрофобизированный с помощью добавки мылонафта. Оба цементных порошка, и обычный, и гидрофобизированный изготовлены из одинакового клинкера при одинаковых режимах перемалывания. Этот способ выяснения результатов хранения цемента

достаточно жесткий, потому что на практике цемент никогда не хранятся настолько тонкими слоями. Результаты опыта сведены в таблицу 2.6.

Таблица 2.6 – Зависимость прочности цемента от способов его хранения

Вид цемента подвергнутого испытанию	Предел прочности МПа							
	При сжатии, через (суток)				При изгибе, через (суток)			
	3	7	28	90	3	7	28	90
Обычный (контроль)	6.9	13.8	21.5	23.3	1.51	2.23	2.90	3.64
То же, но гидрофобизированный (0.1% мылонафта)	15.7	26.7	41.4	45.2	3.55	5.0	6.06	6.72

Также был проведен ещё один эксперимент, имитирующий реальные условия: один из самых жестких вариантов хранения цемента М400 упакованного в бумажные мешки – хранение во влажном подвале в течение полугода. (Этот опыт близок к условиям отечественного способа хранения, а его итоги являются более понятными, чем результаты опытов «на противнях»).

После шестимесячного нахождения во влажном подвале простого и гидрофобизированного цемента были получены следующие итоги (см. таблицу 2.7)

Таблица 2.7 - зависимость прочности цемента от способов его хранения

Вид цемента подвергнутого испытанию	Предел прочности кг/см ²					
	При сжатии, через (суток)			При растяжении, через (суток)		
	7	28	90	7	28	90
Обычный (контроль)	142	237	315	11.7	21.6	27.1
То же, но гидрофобизированный с 0.1% олеиновой кислоты	284	394	514	21.1	33.6	38.4
То же, но гидрофобизированный с 0.2% «фузов» (жиросодержащие отходы рыбной промышленности)	240	377	444	17.2	27.2	28.2

Изучение данных результатов приводит к выводу, что прочностные показатели образцов, изготовленных из хранимого в данных условиях, но простого цемента, были во всех случаях примерно в 2 раза ниже, чем прочностные характеристики образцов из такого же, но гидрофобизированного цемента.

2.9 Пропиточные составы

Кремнийорганические пропиточные составы - это еще один вид, на что направлена гидрофобизация. Указанная ранее совокупность гидрофобных и гидрофильных частиц, входящих в состав молекулы дает возможность жидкости проникнуть в толщу гидрофильного материала, обволакивая стенки капилляров и пор, и придает водоотталкивающие качества. Наряду с этим состав остается пористым, и тем самым материал не перестает «дышать».

Asolin-WS является кремнийорганической жидкостью, состав которой обладает весьма большой способностью проникать в материал. Обеспечение быстрой транспортировки раствора в капилляры и поры бетона, искусственного камня, минеральных штукатурок, красок, асбоцемента, кирпича и силикатного кирпича происходит благодаря низкой молекулярной массы олигомера и присутствие полярного растворителя. Обеспечение требуемого водоотталкивающего действия происходит из-за наличия длинного углеводородистого заместителя у атома кремния (гидрофобная часть структуры).

Очень востребовано применять низкомолекулярные пропиточные кремнийорганические составы при проведении реставрационных работ и возобновления объектов истории и памятников, усиление выветренных участков конструкции, восстановление каменной кладки, штукатурного гипса и фресок. Данные составы обеспечивают образование твердых продуктов, которые не адсорбируют грязь, а так же благодаря им

обеспечивается глубинная пропитка материала, вследствие химического взаимодействия с известью. Обработка этим составом поверхностей приводит к увеличению устойчивости от влияния осадков из атмосферы. Образец данного соединения разработан в фирме "Schomburg" и имеет название Asolin-ОН30. Во время реставрации и проведения ремонтных работ широко применяются вышеперечисленные кремнийорганические составы.

2.10 Технология применения силиконовых гидрофобизаторов

Поверхностная гидрофобизация предполагает, что на поверхность, которую необходимо обработать, наносится рабочий состав гидрофобизатора, получаемый при разбавлении концентрата. На обработанный материал гидрофобизатор наносится разными способами такими как: распыление, окунание, полив, кисточкой или валиком. Выбор осуществляется исходя из наиболее подходящего для применяемого типа гидрофобизатора и материала.

Объемная гидрофобизация выполняется не только в период изготовления строительных материалов, а также принудительным методом пропитывания уже изготовленных конструкций.

На стадии производства строительного материала силиконовый гидрофобизатор вводят в одно время с водой затворения, в большинстве случаев соотношение принимают 0,15% действующего вещества от массы связующего (например, цемента).

При помощи «шпуров» выполняется принудительная пропитка методом инъектирования (закачка гидрофобизатора под давлением). Пропитывающий раствор, который содержит 0,1-1,0%, вводят в подготовленные отверстия уже существующего материала. Когда используется объемная гидрофобизация одновременно с поверхностной, то

именно в этот момент можно достигнуть максимальную эффективность и долговечность.

Требования, которые необходимы для результативной гидрофобизации обрабатываемых поверхностей:

Тип 1. Чтобы основное вещество перешло в активную форму, должны присутствовать углекислый газ и вода. Карбонат (или гидрокарбонат) является побочным продуктом, который остается в порах материала, при протекании данных процессов. Защитная пленка образуется вследствие взаимодействия молекул силиконового гидрофобизатора друг с другом, тем самым вступая в единое целое с материалом.

Тип 2. Когда переводятся основные вещества в активную форму, обязательно должны присутствовать пары воды. Пары спирта являются побочным продуктом, которые улетучиваются сквозь поры материала. Защитная пленка образуется вследствие взаимодействия молекул силиконового гидрофобизатора друг с другом, тем самым вступая в единое целое с материалом.

Тип 3. Более универсальный, благодаря тому, что является максимально активным в то время, когда в обработанном материале присутствуют гидроксильные группы (-ОН), а они входят в состав почти всех строительных материалов. Образуется защитная пленка, вступая в единое целое с материалом. Побочным продуктом является весьма малое количество газообразного водорода, которое быстро улетучивается сквозь поры материала.

Тип 4. Для того, чтобы перевести основное вещество в активную форму обязательно должны присутствовать специализированные катализаторы и пары воды. В зависимости от типа применяемого катализатора получают различного состава побочные продукты. Защитная пленка образуется вследствие взаимодействия молекул

силиконового гидрофобизатора друг с другом, тем самым вступая в единое целое с материалом.

Помимо самого главного результата – защиты от намокания, силиконовые гидрофобизаторы придают материалам множество очень нужных добавочных свойств:

- быстрое увеличение стойкости к коррозии и морозостойкости в результате отсутствия намокания; увеличение прочностных свойств, связано с тем, что во время гидрофобизации силиконовый гидрофобизатор является дополнительным агентом, который укрепляет структуру строительных материалов;

- присутствие конкретных свойств ПАВ в гидрофобизаторах 1 и 3 типа дают возможность во время производства строительных материалов (к примеру, бетона) управлять такими показателями как: потребность в воде, подвижность, удобство во время укладки, зависимость пластической прочности от времени и воздухововлечение.

Внедрение вышеперечисленных гидрофобизаторов в процессе производства цемента перед помолом клинкера гарантирует:

- при постоянной эффективности - увеличение марки цемента;
- при постоянной марки цемента - увеличение производительности;
- получение антислеживающих свойств;
- в значительной степени повышение время хранения и транспортировки (в том числе во влажной атмосфере);
- осуществление выхода гидрофобизированных цементосодержащих материалов (бетон, шифер, др.) с сохранением действующей технологии изготовления.

Данные рекомендации содержат весьма общие, но тем не менее очень нужные советы, благодаря которыми можно миновать грубые

ошибки во время применения и приобретения гидрофобизирующих составов.

Все материалы, которые используются в процессе строительства зданий и сооружений (кроме металла, стекла и пластиковых изделий), имеют (в различной степени) пористую структуру. Присутствие пор и капилляров обеспечивает способность конструкции дышать, что оказывает благотворное влияние на поддержку необходимого микроклимата, а также положительно сказывается на здоровье людей. Известно, что в среднестатистической квартире за сутки образуется в пределах 8 - 15 л взвешенных паров влаги (вследствие пользования душем и ванной, кухонной плитой, в процессе стирки белья, полива цветов, и кроме того, испарения влаги людьми, использующими данное помещение). Вся эта влага должна быть удалена из квартиры через вентиляционную систему или, пройдя сквозь ограждающие конструкции, что и получается, благодаря наличия пор и капилляров в строительных материалах.

Одновременно с этим, наличие пор требует обратить внимание на гидрофобизацию и гидроизоляцию здания. Иначе влага, оказавшаяся в капиллярах кирпича или бетона, станет перемещаться в микропустотах, приводя к различным проблемам. Как итог, следует отметить возможность образования мокрых стен, которые могут промерзать (так как увеличение влажности ограждающих конструкций зданий на 10-20% ведет к снижению теплоизоляционной способности в два раза!), возможность образования плесени и луж в подвалах, а также выведение различных солей на поверхность стен.

Стоит отметить, что соли, имеющиеся в кирпиче или бетоне не вызывают вреда. Но появление белых солевых разводов, так называемых «высолов» на поверхности стены, свидетельствует о миграции влаги в объеме стен, а также её испарение с поверхности, и говорит о начале процесса коррозии строительного материала.

Как итог, можно сказать, что для появления высолы нужно присутствие солей, воды и соответственных метеорологических условий.

Соли.

Кристаллы солей, которые попадают на кирпич с влагой, могут иметь самый непредсказуемый химический состав и всевозможное возникновение.

В строительных материалах соли находятся с самого начала. Кирпич создают из глины, в зависимости из какого месторождения эта глина можно судить о составе и наличии солей. Периодически, вместе с традиционными кальциевыми отложениями, на стене можно заметить зеленоватые подтеки солей меди, железа и возможно ванадия. Как именно «удивит» выложенная конструкции заранее знать, практически невозможно и стоит помнить о том, что высолы могут предстать уже в процессе стройки или, проявится в процессе эксплуатации здания.

Также большое количество солей содержится в цементе, следовательно, они переходят и в раствор, из него они и проникают в кирпич. Также высолы могут проявиться и из добавок, которые входят в состав строительных растворов, примером могут послужить добавки увеличивающие морозостойкость (хлорид кальция, поташ, формиаты, нитриты, нитраты и так далее).

Соли также являются следствием химического распада строительных материалов при их обменной химической реакцией с водой, имеющей кислотную реакцию ($\text{pH} < 7$).

При полном отсутствии или недостаточности отсечной капиллярной гидроизоляции стен и фундамента, то совместно с влагой из грунтовых вод из почвы поднимаются и соли. Состав таких высолов будет определяться множеством разнообразных факторов: характеристикой почвы, на которой располагается здание; состав минеральных удобрений, вносимых поблизости; профиль близлежащих предприятий. Если вспомнить тот

факт, что очень часто под новые застройки выделяют территории бывших санкционированных городских или несанкционированных свалок, затруднительно хоть предусмотреть, что сможет проявиться на фасаде при данных обстоятельствах.

Вода.

Влага имеет возможность проникать в массив стены здания нижеуказанными путями:

- напрямую из атмосферы (при косом дожде);
- в случае недостаточной гидроизоляции фундамента через капилляры и поры стен – из почвы;
- минуя кровлю (при нарушении гидроизоляции крыши).

Погода.

Наиболее активно высолы образуются в межсезонье, когда наблюдается резкое изменение состояния окружающей среды, то есть влажности, температуры. Ошибки и нарушения, допущенные во время строительных работ и производстве материалов, будут проявляться при чередовании циклов насыщения и испарения. Эти ошибки проявят себя в виде разводов высолов. При постоянных осадках или зное высолы не получаются.

При интенсивных осадках на промокших стенах не появляются пятна и разводы, но не стоит забывать и о досрочном разрушении строительного материала, обусловленным его физической или химической коррозией.

Физическая коррозия может быть вызвана:

- вследствие элюирования гидроксида кальция (извести) происходит выщелачивание материала, что ведет за собой увеличение количества вновь образованных пор и повышения объема, имеющих в бетоне;

- механическое разрушение, которое вызвано замерзанием воды (увеличение объема за счет распирающего действия льда) в порах материала.

Химическая коррозия является последствием взаимного влияния составляющих материалов и окружающей средой. Преимущественно это химические реакции среди минеральных составляющих (прежде всего, соединениями кальция - CaO , Ca(OH)_2 и др.) и различными "атмосферными" кислотами. Дождевыми потоками из атмосферы поглощается огромная численность газообразных промышленных выбросов, таких как оксиды углерода, серы, азота и фосфора, аммиак, хлор, хлористый водород и тому подобное, образуя при этом кислотный раствор из дождя, в результате частичного растворения в воде оксидов. Данный раствор будет содержать смесь H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4 , HNO_2 и HNO_3 , а также ряд кислот P и Cl. Эта жидкость обладает химической агрессивностью, которая способна растворять бетон, мрамор, силикатный кирпич и другие материалы и образовывать те же растворимые и малорастворимые солей. При растворении происходит увеличение пор, капилляров, которые впоследствии получают новые очаги, в итоге скорость разрушения материала увеличивается.

Распад конструкционного материала вследствие влияния грунтовых вод определено не только материальным вымыванием гидроксида кальция, но и накоплением в материале солей. Разрушение водно-солевого типа (наиболее от влияния хлоридов и сульфатов) ведет к появлению новых сильно гидратированных солевых структур сложного состава, вследствие чего сильно возрастает кристаллизационное давление. Примером вышеизложенного может служить, NaCl реагирует с алюминатными минералами, которые содержатся в цементном камне с получением гидрохлоралюминатов, сульфаты грунтовых вод вступают в контакт с трехкальциевым алюминатом $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, в результате чего получается

объемная структура $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, что приводит к распаду материала.

Также итогом влияния компонентов, содержащихся в почве, таких как активный аморфный кремнезем SiO_2 , является вспучивание материала, в результате его проникновения в бетон с грунтовой влагой. При этом получают объемные водные гидросиликаты натрия $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, которые способны вызывать коррозионное разрушение.

Все вышеперечисленное свидетельствует о том, что задуматься о гидрофобной защите строительных материалов необходимо реализовывать на этапе строительства, а не в момент вынужденного ремонта, так как это будет и с экономической и с технической части реализовано с меньшими ресурсами, что позволит избежать добавочных затрат на необходимости приведения облика объекта в соответствии с общепринятыми эстетическими нормами.

2.11 Методы испытания и контроля гидрофобизованных строительных материалов

Действуя под определенным гидростатическим давлением, наружная поверхность стен, в основном, увлажняется водой. Основным назначением гидрофобизации наружных стен является защита поверхности от проникновения влаги под давлением, значение которого в разы больше, чем при условии эксплуатации в обычном режиме.

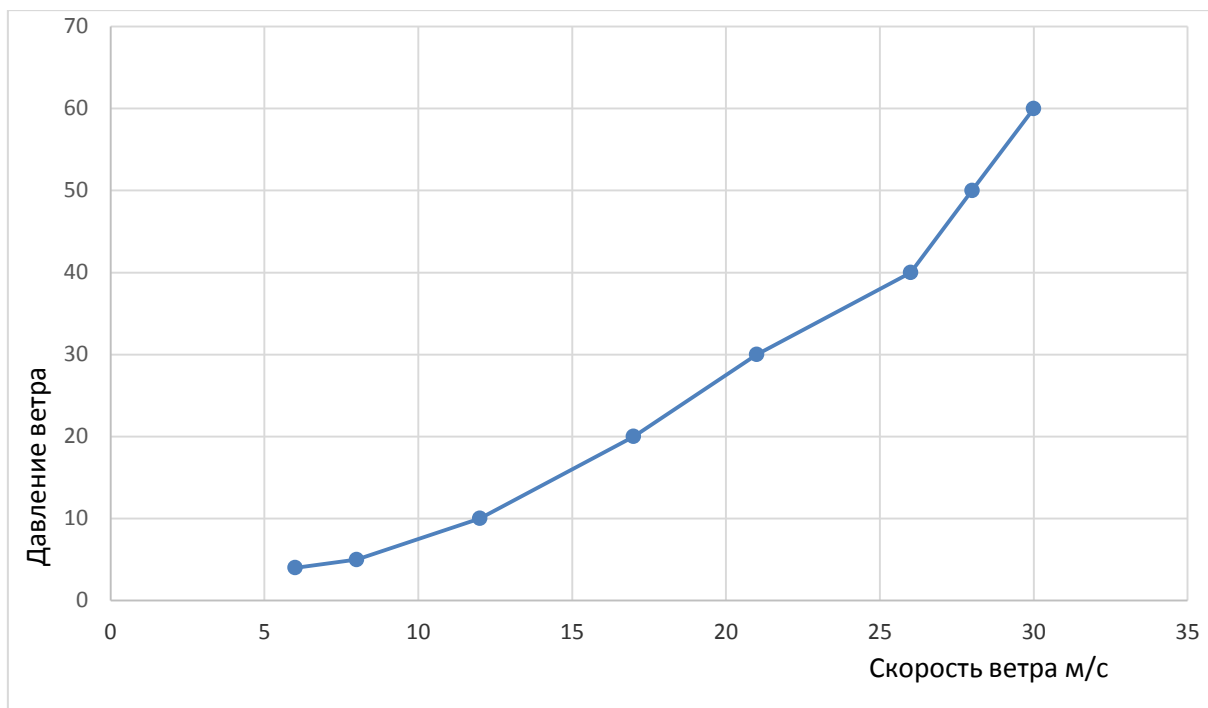


Рисунок 2.1 - Зависимость давления ветра от его скорости

Дождь создает значительное гидростатическое давление, которое сопровождается сильным ветром, на отдельных участках стен, которые расположены со стороны, куда дует ветер.

Помимо ветра, создающего давление на находящиеся на наружной стороне капли дождя, также кратковременное давление создают ударяющиеся об эту же стену капли дождя. Суммарное давление вышеуказанных факторов создает возможность для попадания влаги в основную толщу наружной стены, а в местах стыков, вероятно, и на внутренние стены.

С целью исчисления давления, которое ветер оказывает на наружные стены, можно использовать следующую формулу:

$$p=0.065V^2\sin\alpha \quad (2.1)$$

где p — давление ветра в мм водяною столба,

V - скорость ветра в м/сек,

α - угол между поверхностью стены и направлением ветра.

Созданное в порах поверхностного слоя строительного материала, обработанного гидрофобизирующим составом, противокапиллярное давление должно составлять значение не меньше чем давление, образованное на наружной стене в условиях самого сильного ветра, сопровождающегося дождем.

Таким образом, повышение устойчивости материала в результате гидрофобизации к проникновению в него с поверхности воды под давлением характеризуется его водоупорностью (водопроницаемостью), то есть высотой водяного столба на гидрофобизированной поверхности, при которой вода начинает просачиваться в поры. Водоупорность также может характеризоваться устойчивостью уровня столба воды (с высотой значительно меньше критической) на поверхности в течение длительного промежутка времени (12-24 часа и более).

Другой путь увлажнения степ и покрытий - это капиллярный подсос воды из грунта, сырых участков и отдельных очагов постоянного или эпизодического увлажнения, появление которых обуславливается различными причинами (незначительное протекание водопроводных, дождевых и канализационных труб, труб центрального отопления). При этом проникновение воды в поры строительных материалов обычно происходит без заметного гидростатического давления (во всяком случае им можно пренебречь). В таком случае понижение способности гидрофобизованного материала к впитыванию воды характеризуется его поверхностным водопоглощением и в меньшей степени, высотой капиллярного поднятия воды.

Снижение поверхностного водопоглощения строительных материалов в результате гидрофобизации до значения менее 1-0,5% (за 72 часа) можно считать надежной защитой от капиллярного подсоса воды.

Наконец, третий путь увлажнения строительных материалов - это водопоглощение при нахождении их под поверхностью воды. Как уже говорилось, гидрофобизации не предотвращает водопоглощение при погружении, а лишь уменьшает скорость проникновения воды в поры. Поэтому гидрофобизации стройматериалов, находящихся длительное время под водой, не имеет никакого смысла. Не имеет смысла для гидрофобизованных материалов и определение водопоглощения при погружении под воду в течение длительного промежутка времени. Однако определение кинетики водопоглощения при погружении в ряде случаев весьма полезно, так как характеризует способность гидрофобизованного материала увлажняться в кратковременных жестких условиях, которые надо признать катастрофическими (например, при наводнениях, лопнувших водопроводных трубах и так далее).

Одной из основных эксплуатационных характеристик строительных материалов является изменение механической прочности водопоглощения и водопроницаемости при переменном увлажнении и высыхании. Этот комплекс свойств обычно не совсем правильно называется влагостойкостью или влагустойчивостью. В результате гидрофобизации материал приобретает способность долговременно сопротивляться действию периодического увлажнения, вызывающего частичное растворение материала, адсорбционное диспаргирование и расклинивание его частиц, образование трещин и пустот. Такое расшатывание структуры приводит к повышению водопоглощения и резкому падению прочности на растяжение или сжатие.

До сих пор обращалось сравнительно мало внимания на разработку достаточно обоснованной методики определения основных свойств, характеризующих защитное действие водоотталкивающих покрытий.

Ниже кратко характеризуются основные свойства строительных материалов, на которых гидрофобизация последних сказывается

благоприятным образом, и рассматриваются наиболее целесообразные методы испытаний этих свойств.

Прежде всего необходимо указать, что все характеристики, определяющие эффективность гидрофобизованных покрытий, должны определяться в сравнении с соответствующими показателями негидрофобизованных материалов.

Чтобы экспериментальные испытания эффективности гидрофобизованных покрытий более или менее соответствовали действительным условиям эксплуатации стеновых конструкций, целесообразнее всего учитывать вредное влияние на них переменного увлажнения и высыхания.

При температурах выше 0° и строительных материалах минерального происхождения под влиянием переменного увлажнения и высыхания возникают достаточно большие знакопеременные напряжения (сжатие и растяжение при набухании и усадке). Эти напряжения вызывают развитие трещин, постепенно разрушающих поверхностные слои.

Например, при периодическом смачивании поверхностных слоев бетона возникающие в них напряжения на растяжение достигают 40 кг/см^2

Исследования керамических блоков и кирпича показали, что после 50 циклов попеременного насыщения влагой и высушивания прочность керамических блоков высокого качества на изгиб падает на 6%, а кирпича - на 25%.

К снижению прочности материала приводит и расклинивающее действие водных пленок, которому способствует адсорбционная гидрофилизация новообразующихся поверхностей. Разрушение материала начинается с наиболее слабых мест, какими являются стыки между частицами материала и зародышами мельчайших трещин, не различимые простым глазом. Такие трещины и стыки заканчиваются тупиками (рис.

2.2), которым предшествует столь малая (критическая) ширина зазора, что при адсорбции молекул влаги создается двухмерное давление.

При увеличении величины расклинивающего давления оно преодолевает силы молекулярного сцепления и раздвигает стык между частицами материала. С уменьшением влажности материала происходит частичное смыкание стыков и щелей, а при очередном увлажнении - дальнейшее их развитие [1, с.160].

Таким образом, разрушение материала в покрытиях ограждающих стен в значительной мере происходит за счет возникновения трещин и деформации, являющихся следствием попеременного увлажнения и высыхания материала.

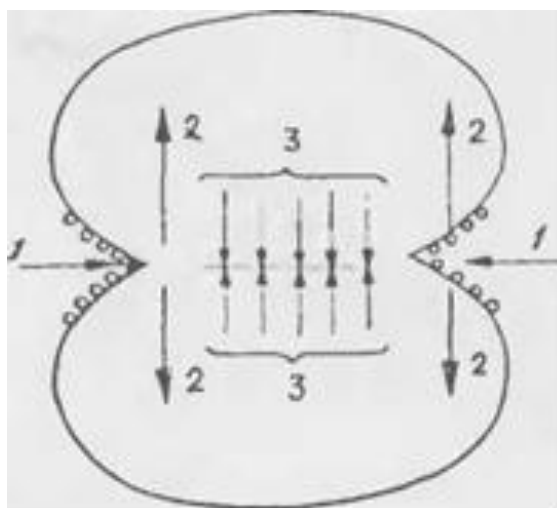


Рисунок 2.2 - Схема расклинивающего действия влаги между частицами материала: 1 - направление перемещения влаги; 2 - силы, раздвигающие стыки между частицами материала в узкой части щелей; 3 - силы молекулярного сцепления между частицами материала

Для сравнения влагоустойчивости гидрофобизованных и обычных образцов для них после определенного числа циклов увлажнения и высыхания производится определение величины и скорости водопоглощения, водопроницаемости и прочности на растяжение.

Материалы, которые в дальнейшем могут находиться во влажных условиях, должны испытываться на периодическое смачивание и последующее высыхание.

Недельный цикл состоит из трех разовых увлажнений с суточным интервалом между ними. Количество циклов должно быть не менее 20-25 и устанавливается в зависимости от качества гидрофобного покрытия и прочности стройматериала.

2.11.1 Определение водопроницаемости

Водопроницаемость – характеристика тела пропускать воду под воздействием неизменного давления. Водопроницаемость – это показатель количества воды, пропустившей за единицу времени, как правило, один час, через единицу площади поверхности, как правило, один квадратный метр, при неизменном давлении. Самый простой способ вычисления водопроницаемости приводится к воздействию на поверхность материала столбца воды с высотой до 350 мм и диаметром столбца - 25 мм. Это исследование достаточно для гидрофобизованных строительных материалов, потому что качественное водоотталкивающее защитное покрытие должно сопротивляться не менее 24 часов гидростатическому давлению величиной 150 -250 мм водяного столба.

Испытание производится следующим образом. Стеклоанная трубка, желательнo градуированная, с высотой 150-350 мм и внутренним диаметром 25 мм, герметически приклеивается к образцу. В нее (на всю высоту) наливается дистиллированная вода, изменение уровня которой измеряется через определенные промежутки времени. Время воздействия водяного столба на водоотталкивающее покрытие должно составлять не менее двух суток. Испытания также могут проводиться до тех пор, пока на обратной стороне образца не появятся признаки просачивания воды. По

наименьшей скорости проникновения воды через образец производят отбор оптимального гидрофобизатора и его концентрации.

2.11.2 Определение поверхностного водопоглощения

Поверхностное водопоглощение - способность материала насыщаться влагой при контакте его поверхности с водой.

Определение величины и скорости поверхностного водопоглощения образцов покрытий стеновых конструкций производится путем погружения образца в воду на глубину 5-8 мм.

Образцы до погружения и через определенные промежутки времени во время испытания взвешиваются. По изменению их веса вычисляется водопоглощение (за данный промежуток времени t) выражаемое в процентах от веса сухого материала, по формуле

$$W_t = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \cdot 100 = 1 - \frac{W_1}{W_0} \cdot 100 \quad (2.2),$$

где W_t – водопоглощение за данный промежуток времени,

W_1 – вес образца после его контакта с водой в граммах,

W_0 – первоначальный вес образца(до контакта с водой) в граммах.

Продолжительность контакта гидрофобизованного образца с водой должна составлять не менее трех суток, так как водоотталкивающие пленки на поверхности материалов обладают заметным гистерезисом смачивания. В течение этого времени происходит постепенное повышение поверхностного водопоглощения.

При более длительном контакте с водой поверхностное водопоглощение, обычно уже достигшее равновесной величины, больше практически не меняется.

При высыхании образца первоначальный гидрофобный эффект, вызываемый значительным гистерезисом смачивания, восстанавливается.

2.11.3 Определение водопоглощения при погружении

Водопоглощение при погружении - способность материала, находящегося под водой, заполнять ею свои поры. Наиболее рациональный метод определения его заключается в постепенном погружении образца в воду. Это необходимо для более полного вытеснения воздуха из пор. При испытании взвешенные образцы погружаются в воду наполовину на 1-2 часа, после чего вода постепенно доливаётся, пока полностью их не покроет. Образцы могут находиться под водой в течение многих суток, вплоть до нескольких месяцев и в течение этого времени периодически взвешиваются. Водопоглощение при погружении вычисляется так же, как и поверхностное водопоглощение. Полученные данные характеризуют скорость (кинетику) процесса водопоглощения при погружении и представляются графически.

Применяемая иногда для определения степени гидрофобизации стройматериала методика, основанная на сравнительно длительном нахождении материала под водой, для испытания гидрофобизованных материалов малоприменима. Это вполне естественно, так как в условиях эксплуатации в контакте с водой находится не весь материал, а только его гидрофобизованная поверхность.

2.11.4 Капиллярный подсос

Многие из применяемых человеком материалов имеют волокнистую или пористую структуру. Эта структура может рассматриваться как система открытых капилляров (узких каналов), доступных для перемещения в них воды [1, с.54].

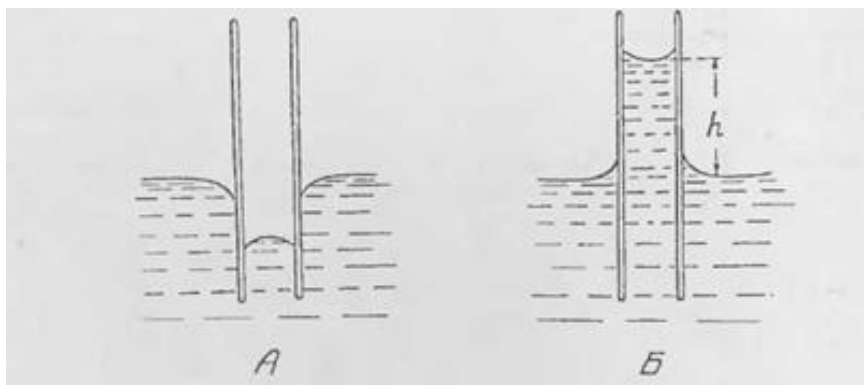


Рисунок 2.3 - Уровень воды в гидрофобном (А) и гидрофильном (Б) капиллярах

Если конец такого капилляра со средним радиусом r , стенки которого полностью смачиваются жидкостью, соприкасается с нею, то жидкость, стремясь смочить внутренние стенки капилляра, образует внутри него вогнутый мениск. Этот мениск, созданный приподнятыми краями уровня жидкости, приводит к появлению капиллярного давления

$$p = \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.3)$$

вызывающего всасывание жидкости внутрь капилляра на высоту h . Это давление, возрастающее обратно пропорционально радиусу капилляра, достигает в случае очень узких пор с диаметром менее одного микрона величины свыше одной атмосферы. Капиллярное давление поднимает жидкость в капилляре до тех пор, пока оно не уравнивается гидростатическим давлением столба поднявшейся жидкости, равным gdh (d - плотность жидкости, g - ускорение силы тяжести). Таким образом, в условиях равновесия, принимая для капилляра цилиндрическую форму,

$$gdh = \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.4)$$

откуда получаем выражение, определяющее высоту поднятия жидкости в капилляре, обладающим абсолютно смачиваемыми стенками

$$h = \frac{2\sigma}{gdr}, \quad (2.5)$$

Надо отметить, что равновесие устанавливается в течение

определенного промежутка времени тем большего, чем меньше радиус пор. Это обусловлено тем, что скорость всасывания жидкости в очень тонкие поры весьма мала вследствие высокого вязкого сопротивления, определяемого по известному закону Пуазейля.[1,с.52] При уменьшении смачиваемости стенок капилляра капиллярное давление понижается пропорционально $\cos\theta$, значение которого по абсолютной величине всегда меньше единицы

$$p = \frac{2\sigma\cos\theta}{r}, \quad (2.6)$$

В соответствии с этим в случае неполного смачивания высота капиллярного поднятия выражается формулой Жюрена

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{gdr}, \quad (2.7)$$

В случае воды (σ — 73 дин/см, $d=1$ г/мл, $g=981$ см/сек) эта формула принимает вид

$$h = \frac{0,15\cos\theta}{r}, \quad (2.8)$$

то есть высота поднятия воды в порах обратно пропорциональна их радиусу и прямо пропорциональна величине смачивания $B=\cos\theta$.

Таким образом, чем выше угол смачивания пористого материала, тем меньшим капиллярным подсосом он обладает

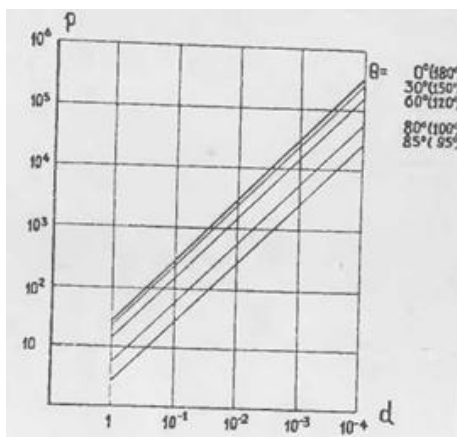


Рисунок 2.4 - Зависимость капиллярного давления (p) в мм водяного столба от диаметра цилиндрических пор (d) в мм и угла смачивания (θ)

При $\theta = 90^\circ$ (плоский мениск) капиллярное поднятие жидкости не происходит $h = 0$, так как значение $\cos \theta = 0$. При $\theta > 90^\circ$ (выпуклый мениск) величина смачивания $B = \cos \theta$ меняет знак, а следовательно меняет знак и капиллярное давление, которое в этом случае, наоборот, препятствует проникновению жидкости в поры («противокапиллярное давление»).

Противокапиллярное давление пористого материала может быть определено непосредственным измерением преодолевающего гидростатического давления, которое при данном радиусе пор вызывает проникновение в них жидкости. Оно может быть также вычислено по формуле Дерягина-Колясева

$$p = \frac{\sigma s \cos \theta}{\delta}, \quad (2.9)$$

где s — удельная поверхность в см^2 , а δ — пористость в долях единицы.

Абсолютную величину отрицательного по знаку противокапиллярного давления, выражаемого формулой, можно считать мерой гидрофобности гидрофобных и гидрофобизованных пористых материалов с $\theta > 90^\circ$.

К аналогичным выводам можно прийти и непосредственно, рассматривая каплю (или большую массу) воды на поверхности пористого твердого тела. Если угол смачивания поверхности материала (включая стенки пор) превышает 90° ,

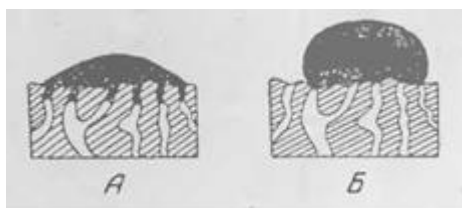


Рисунок 2.5 - Вода на поверхности гидрофильного (А) и гидрофобного (Б) пористого тела

то участки нижней поверхности капли (водяного слоя), находящиеся над поверхностью открытых пор и несоприкасающиеся с твердыми частицами, будут расположены выше поверхности твердого тела. Для прохождения воды через поры потребуется довольно большое давление необходимое для преодоления значительной кривизны жидкой поверхности, тем большей, чем тупее краевой угол и чем меньше ширина пор. Если пористое тело является гидрофильным, т.е. $\theta < 90^\circ$, то смачивание стенок пор вызовет проникновение в них жидкости. При этом капиллярное давление будет сочетаться с гидростатическим давлением самой жидкости, определяемым высотой капли или слоя жидкости H (при $\theta > 90^\circ$ гидростатическое давление противодействует противокапиллярному давлению).

Существование противокапиллярного давления в порах гидрофобизованных материалов говорит о том, что часто используемое понятие «водоотталкивающее покрытие» на самом деле обладает реальным физическим смыслом. Собственно, с помощью этого давления гидрофобные пористые материалы, остающиеся воздухопроницаемыми, то есть «дышащими», становятся непроницаемыми для воды при относительно больших гидростатических давлениях. Давление, при величине которого вода станет проникать в гидрофобизованные материалы (так называемая, водоупорность), обуславливается, преимущественно, размером пор, потому что имеющиеся водоотталкивающие покрытия обладают ориентировочно равным уровнем гидрофобности (от $\theta = 90^\circ$ до $\theta = 110^\circ$). Так, например, гидрофобизованный материал, обладающий порами со средним диаметром приблизительно десять микрон, может сопротивляться гидростатическому давлению величиной примерно 0,333 атмосфер, то есть удерживать и не поглощать в материал до трёх метров водного столба. Учитывая, что самый интенсивный дождь в ураган может

формировать гидростатическое давление до 40 сантиметров водяного столба, можно сделать вывод, о том, что гидрофобизация обеспечивает достаточно надежную защиту строительных материалов от поглощения ими атмосферных осадков.

При этом, когда гидростатическое давление воды на поверхность материала больше величины противокапиллярного давления (в частности, в случае нахождения на поверхности гидрофобизованного материала существенного пласта воды), то при насыщении пор водой происходит процесс фильтрации, идущий даже быстрее, то есть с меньшим значением коэффициента проницаемости, чем если бы материал был гидрофильным. Это происходит благодаря тому, что гидрофильные материалы поглощают влагу, попадающую в мелкие дефекты поверхности пор. Это приводит к набуханию, которое сокращает величину пор, и пептизации, и расклинивания, из-за которых с поверхности осыпаются мелкие частицы, закрывающие поры. Гидрофобные материалы не имеют подобных явлений, или имеют, но в незначительной степени.

При помощи противокапиллярного давления водонасыщенные гидрофобизованные пористые материалы сохнут значительно быстрее, чем негидрофобизованные, поглотившие равное количество воды, так как вода будет стараться покинуть несмачивающиеся капилляры ($\theta > 90^\circ$). Для того чтобы вывести влагу из гидрофильных пор ($\theta < 90^\circ$), наоборот, нужно будет применить внешнее давление.

Следовательно, гидрофобизация пористых или порошкообразных материалов защищает от попадания внутрь воды только при относительно небольшом гидростатическом давлении. Ввиду этого, производить гидрофобизацию гидротехнических сооружений, емкостей, водопроводных труб, водолазных костюмов и так далее и тому подобного ни в коем случае нельзя. Следует всегда помнить, что надежную водонепроницаемость могут создать лишь гидроизоляционные покрытия,

устраняющие пористость, а, следовательно, и воздухопроницаемость поверхности материала.

Для придания максимальной водоупорности (водонепроницаемости) гидрофобизованных материалов нужны не только как можно большая величина угла смачивания воды с гидрофобной оболочкой и шероховатость поверхности, обеспечивающая максимальный кажущийся угол смачивания. Не менее важны наименьший размер эффективного радиуса капилляров материала (или для текстильных тканей их наибольшая плотность) и отсутствие склонности гидрофобного покрытия к растеканию по поверхности вода-воздух благодаря поверхностному растворению. Дополнительно, чтобы не допустить понижения угла смачивания, водоотталкивающее покрытие должно плохо поглощать в себя воду.

2.11.5 Гигроскопичность

Гигроскопичность - способность материала сорбировать влагу при нахождении во влажной атмосфере. Обычно гидрофобизация мало сказывается на сорбционном водопоглощении стройматериалов. Однако при гидрофобизации растворами алкилсиликоатов натрия или алкилхлорсиланов повышенной концентрации или при их избытке гигроскопичность материала может возрасти, вследствие образования гигроскопичных продуктов взаимодействия гидрофобизатора со стройматериалами (сода, хлористый кальций и т. д.). В подобном случае определение гигроскопичности является полезным. Для этой цели, взвешенные воздушно-сухие образцы материалов помещают в атмосферу со 100% относительной влажностью (над поверхностью воды в эксикаторе) и через определенные промежутки времени взвешивают их. Таким образом определяют величину и скорость сорбции материалом

влаги из воздуха. Вычисление относительной гигроскопичности в процентах (Н) производят по формуле:

$$H = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \cdot 100, \quad (2.10)$$

где, W_1 — вес образца в воздушно - сухом состоянии в граммах

W_0 — вес увлажненного состояния в граммах

Для определения абсолютной гигроскопичности увлажненные образцы высушивают до постоянного веса при 0% относительной влажности

2.11.6 Влагоотдача

Влагоотдача - свойство материала отдавать впитанную им воду при уменьшении влажности окружающей его среды. Влагоотдача характеризуется скоростью высыхания, увлажненного материала, то есть количеством воды, теряемым за единицу времени (час, сутки) при 60% относительной влажности окружающего воздуха и температуре 20°. Гидрофобизация, как правило, ускоряет влагоотдачу строительных материалов, что весьма важно при их эксплуатации.

Коэффициент влажностного расширения

Пористые материалы при увлажнении увеличивают свой объем. Это свойство определяется коэффициентом влажностного расширения, характеризующим относительное удлинение материала при увлажнении на 1% или на другую наперед заданную величину. Определение величины $K_{вр}$, основанное на точном измерении размеров образца при различных степенях его влажности, в некоторых случаях необходимо при расчетах строительных конструкций.

2.11.7 Морозостойкость

Морозостойкость - способность насыщенного водой материала выдерживать, не разрушаясь и не понижая в значительной степени свою

прочность, многократное попеременное замораживание и оттаивание. Пониженная морозостойкость некоторых строительных материалов обусловлена тем, что вода, полностью или частично заполнившая поры, при температурах ниже 0° замерзает, увеличиваясь при этом в объеме примерно на 9%. Давление образовавшегося льда может разрушить стенки пор, что приводит к понижению прочности материала. Особенно большое количество льда образуется в порах наружного поверхностного слоя, так как вода и водяные пары, находящиеся в открытых порах материала, перемещаются в область наиболее низких температур.

В условиях эксплуатации в сооружениях, особенно ранней весной и поздней осенью, материалы подвергаются попеременному замораживанию и оттаиванию. Вследствие этого степень морозостойкости материала выражают числом циклов попеременного замораживания и оттаивания, которые он может выдержать, не разрушаясь и не образуя трещин, выкрашиваний, отколов и отслаиваний. Образцы после испытания не должны терять в весе более 5 % и понижать свою прочность не более чем на 25%.

Испытания материалов на морозостойкость проводятся в холодильных ящиках или в специальных холодильниках. Они заключаются в многократном постепенном замораживании насыщенного водой образца и последующем оттаивании в воде комнатной температуры. Замораживание должно проводиться при температуре не выше -20 градусов, так как в мельчайших порах вода замерзает только ниже 17° .

При испытании образцы загружаются в холодильную камеру при температуре выше 0 , после чего в течение 1-1,5 часа охлаждаются до -20° и выдерживаются при этой температуре 6 часов. Замороженные образцы оттаивают в воде, имеющей комнатную температуру ($15-20^{\circ}$), в течение 10-16 часов. По числу выдержанных циклов испытаний материалы разделяются по маркам.

Определение морозостойкости строительных материалов, подвергающихся в процессе эксплуатации охлаждению ниже 0, является обязательным. Гидрофобизация, как правило, значительно повышает морозостойкость материала, так как сильно снижает его водопоглощение и ограничивает процессы миграции воды в открытых порах. Для заметного повышения морозостойкости вполне достаточно поверхностной гидрофобизации строительного материала, делающей водоотталкивающим лишь его наружный слой, наиболее уязвимый при действии мороза. Говорить о том, что гидрофобизация повышает морозостойкость материала за счет повышения его механической прочности, вряд ли приходится, так как последняя хотя и повышается, но лишь в незначительной степени.

2.11.8 Прочность

Прочность строительных материалов характеризуется так называемым пределом прочности при растяжении или пределом прочности при сжатии. Предел прочности - это отношение наибольшей нагрузки в кг выдерживаемой образцом без разрушения (Р) к площади его первоначального поперечного сечения в кв см (F). Как при сжатии, так и при растяжении предел прочности вычисляется по формуле:

$$R_{\mp} = \frac{P}{F} \quad (2.11)$$

Так как насыщение строительных материалов водой в большинстве случаев приводит к снижению их прочности, то сравнительное определение предела прочности материалов до и после гидрофобизации играет существенную роль. Как уже говорилось, у гидрофобизованных и негидрофобизованных материалов, не подвергшихся действию воды, значение предела прочности оказывается примерно одинаковым (у гидрофобных материалов оно обычно несколько больше). Однако в результате насыщения водой, попеременного намокания и высушивания или замораживания и оттаивания прочность негидрофобизованных

материалов падает значительно больше, чем у образцов, подвергшихся гидрофобизации.

3. Практические мероприятия по гидрофобизации строительных материалов

3.1 Испытание и контроль физических свойств строительных материалов

Строительные материалы являются основным элементом при осуществлении строительных работ, так как без строительных материалов невозможно построить ни одного дома. В настоящее время с развитием технического и технологического прогресса производство строительных материалов для строительства развивается высокими темпами, которые в свою очередь опережают темп роста объемов строительно-монтажных работ. Для производства материалов для целей строительства существует огромная база сырья. Большое количество высококачественных строительных материалов производится сегодня из нерудного сырья.

Производство строительных материалов постоянно движется вперед в направлении обеспечения отрасли строительства различных регионов страны. Капитальное строительство жилого фонда является одной из важнейших отраслей промышленности. Огромные объёмы капитального строительства требуют все нового внедрения новых проектных решений, которые в свою очередь требуют постоянного совершенствования материально-технической базы для производства современных строительных материалов. Увеличение требований к качеству строительных материалов также стимулируют рост и ужесточение стандартов при производстве различных видов продукции.

В зависимости от прямого назначения, условий строительства и эксплуатации зданий выбираются необходимые строительные материалы, которые обладают определёнными качествами и свойствами от воздействия на них различной внешней среды. Учитывая эти особенности, каждый строительный материал должен иметь определённые строительно-

технические свойства. В настоящее время наиболее распространенными строительными материалами являются:

- керамический кирпич,
- силикатный кирпич,
- доломитный блок.

Рассмотрим указанные материалы более подробно.

3.1.1 Доломитовый блок

Доломитовый блок представляет собой материал, который относится к классу карбонатов, отличающийся стойкостью и огнеупорностью. Вышеуказанный материал отличается такими характеристиками, присущими природному камню, как:

1. высокий уровень прочности.
2. длительный срок службы.

Оттенок доломитового блока отлично сочетается практически со всеми известными строительными и отделочными материалами как природного, так и искусственного происхождения.

Поскольку доломитовый блок является природным камнем, то он характеризуется устойчивостью к воздействию низких температур.

Основными цветовыми оттенками блока можно считать четыре оттенка от светло-серого до темно-серого, однако в природе зачастую можно встретить доломиты и довольно редких цветов – розового, полупрозрачного или прозрачного.

Доломитовый блок является одним из ведущих материалов на рынке строительства. В отличие от кварцевого песка, доломитовый щебень широко используют на подавляющем большинстве предприятий строительной индустрии. Наполнитель данного типа отличается более высокими эксплуатационными характеристиками, чем кварцевый песок.

Плотные виды доломитового щебня часто используются в качестве сырья для промышленного изготовления стеновых плит, которые используют для наружной отделки фасадов зданий.

Из доломита изготавливают доломитовые блоки, которые состоят из цемента, доломитового щебня и песка. Отличительными особенностями данного материала является высокая прочность и отличная сочетаемость со многими другими строительными материалами, в том числе и различными конструкциями из металла. Используют доломитовые блоки для строительства как жилых, так и производственных объектов.

Вода, попадая в поры доломитового блока, попеременно увлажняя и высыхая, замораживаясь и оттаивая является основной причиной их разрушения. В следствии чего понижение водопоглощения оказывается основным средством увеличения долговечности конструкций из доломитно-цементных блоков.

Высокая водопроницаемость стандартного доломитового блока, его высокое водопоглощение обусловлены в первую очередь наличием в нем естественных пустот и пор, образовавшихся в местах контакта частиц крупного заполнителя и цемента и в меньшей степени - микропор и капилляров. Это подтверждается тем, что водопроницаемость бетона меньше, чем доломитового блока. Кроме того, поры и пустоты в бетоне могут образовываться вследствие неполного удаления воздушных пузырьков при недостаточном механическом уплотнении бетонной смеси в процессе укладки. Сравнительно высоким водопоглощением отличаются крупнопористые легкие и ячеистые блоки.

Для гидрофобизации доломитовых блоков наиболее эффективны кремнеорганические соединения. Растворы этих гидрофобизаторов могут применяться как для поверхностной обработки бетона, так и вводиться в воду затворения при производстве бетонной смеси.

3.1.2 Керамический кирпич

Керамический кирпич был и остается одним из наиболее востребованных строительных материалов на протяжении долгого времени. Основным сырьем для его производства служит глина, а всевозможные добавки придают этому материалу разнообразные свойства. Благодаря высоким показателям прочности, морозостойкости, водостойкости и теплопроводности он успешно занимает лидирующие позиции среди большинства современных строительных материалов.

Керамический кирпич, являясь универсальным строительным материалом, широко применяется для строительства объектов как жилого, так и промышленного назначения, возведения несущих конструкций и межкомнатных перегородок. С помощью этого материала можно реализовать самые сложные архитектурные решения и даже реставрировать исторические здания.

По технологии изготовления керамический кирпич подразделяется на обожженный и необожженный.

Керамический кирпич изготавливается в пустотелом и полнотелом варианте.

По качеству изготовления кирпич подразделяется на обычный и лицевой.

Прочностные характеристики керамического кирпича определяются его маркой: от М100 до М300. Числовое значение марки отображает максимальное давление, которое может принять материал. Данный показатель измеряется в кг/см^2 .

Кирпич различается по цвету: от светло-желтого, до темно-коричневого, в зависимости от используемого сырья. В настоящее время активно используется пигментация и теснение керамического кирпича с приданием материалу различных цветовых оттенков и фактур.

Достоинства керамического кирпича:

- Керамический кирпич отличается высокой прочностью, а его небольшие размеры позволяют строить самые сложные архитектурные формы и реализовывать различные архитектурные решения.
- Привлекательный внешний вид отделочного кирпича позволяет не применять отдельного декорирования при оформлении лицевых поверхностей стены.
- В отличие от бетонных плит керамический кирпич обладает большей теплоемкостью, в связи с чем в помещении очень тепло зимой и прохладно летом.

3.1.3 Силикатный кирпич

Силикатный кирпич по праву занимает одно из лидирующих мест и обладает хорошими физическими свойствами, которые схожи со свойствами и показателями керамического кирпича. Такие физические свойства, как более высокая морозостойкость, способность выравнивать температурно-влажностное соотношение, даже противопожарные свойства являются более значимыми по сравнению с керамическим кирпичом.

Силикатный кирпич обладает правильными геометрическими формами, которые определяются стандартами. Силикатный кирпич может быть пористо-пустотелым, пустотелым, с пористым наполнителем, полнотелым модульным, с размерами 250x120x88 мм и полнотелым одинарным с размерами 250x120x65 мм.

Силикатный кирпич является без обжиговым строительным материалом, изготовленным по технологии прессования влажной смеси, состоящей из песка и заполнителей извести со различными вяжущими компонентами. Силикатный кирпич становится твердым в процессе

обработки с использованием пара в автоклаве. Вес стандартного утолщенного кирпича равен 4,3 килограмма [9].

ГОСТом, отличающим строительные материалы, обозначены кирпичи и камни, называемые рядовыми и лицевыми, серые и цветные.

Следует учесть тот факт, что в процессе постройки фундаментов построек силикатный кирпич не применим, если уровень фундаментов находится под воздействием влаги. Также не следует строить конструкции, стены которых будут постоянно в увлажненном состоянии. Силикатный материал не рассчитан на то чтобы долго выдерживать воздействие высоких температур.

Как оптимальный выход из ситуации - применение силикатного кирпича повышенной хладостойкости. Для сборки стен и блоков, для возведения внутренних и наружных перегородок с подходящими уровнями влажности и в качестве средства облицовки для фасадов разных зданий силикатный кирпич точно незаменим.

3.2 Определение водопроницаемости

Определение водопроницаемости гидрофобизированных и негидрофобизированных строительных материалов осуществлялась нами следующим методом. На одну из сторон материала герметично, за счет силиконового герметика, установлена пластиковая пробирка с разметкой (рисунки 3.1, 3.2, 3.3). Площадь исследуемого воздействия составила 1,5 кв.см.

Суть опыта заключается в определении объёма жидкости, проходящей через заданную площадь исследуемого материала в течении определенного промежутка времени.

С этой целью одновременно в каждую из пробирок заливается объём жидкости равной 25 мл. Через заданные промежутки времени определяется объём жидкости, прошедшей через исследуемый материал.

Процесс влагопоглощения доломитового блока наглядно представлен на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 - Влагопроницаемость доломитового блока

Полученные данные по влагопроницаемости доломитового блока приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. – Влагопроницаемость доломитового блока

№	Период времени, мин	Объём жидкости, впитанный материалом, мл	
		без гидрофобизатора	с гидрофобизатором
1	0,5	15	5
2	1	10	5
3	5	-	5
4	10	-	5

Из таблицы 3.1 видно, что после обработки доломитового блока раствором гидрофобизатора, водопроницаемость снизилась на 66% с 15 мл до 5мл за первые минуты исследования. Быстрое прохождение жидкости через доломитовый блок обусловлено высокой пористостью материала

Процесс влагопроницаемости керамического кирпича наглядно представлен на рисунке 3.2.

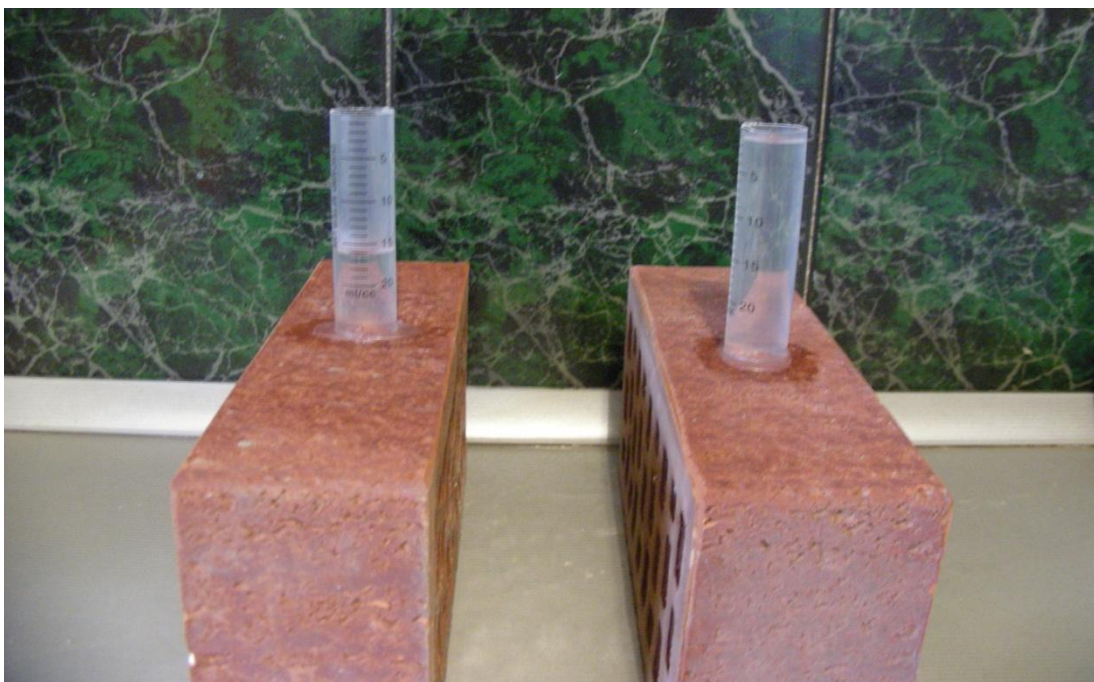


Рисунок 3.2 - Влагопроницаемость керамического кирпича

Полученные данные по влагопроницаемости керамического кирпича приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. - Влагопроницаемость керамического кирпича

№	Период времени, час	Объём жидкости, впитанный материалом, мл	
		без гидрофобизатора	с гидрофобизатором
1	0,5	5	0
2	1	5	0
3	5	10	2
4	10	5	5
5	24		7

Из таблицы 3.2. видно, что в результате обработки керамического кирпича кремнийорганическим гидрофобизатором влагопроницаемость снизилась до 0% в первые 4 часа прямого воздействия жидкости.

Процесс влагопроницаемости силикатного кирпича наглядно представлен на рисунке 3.3.

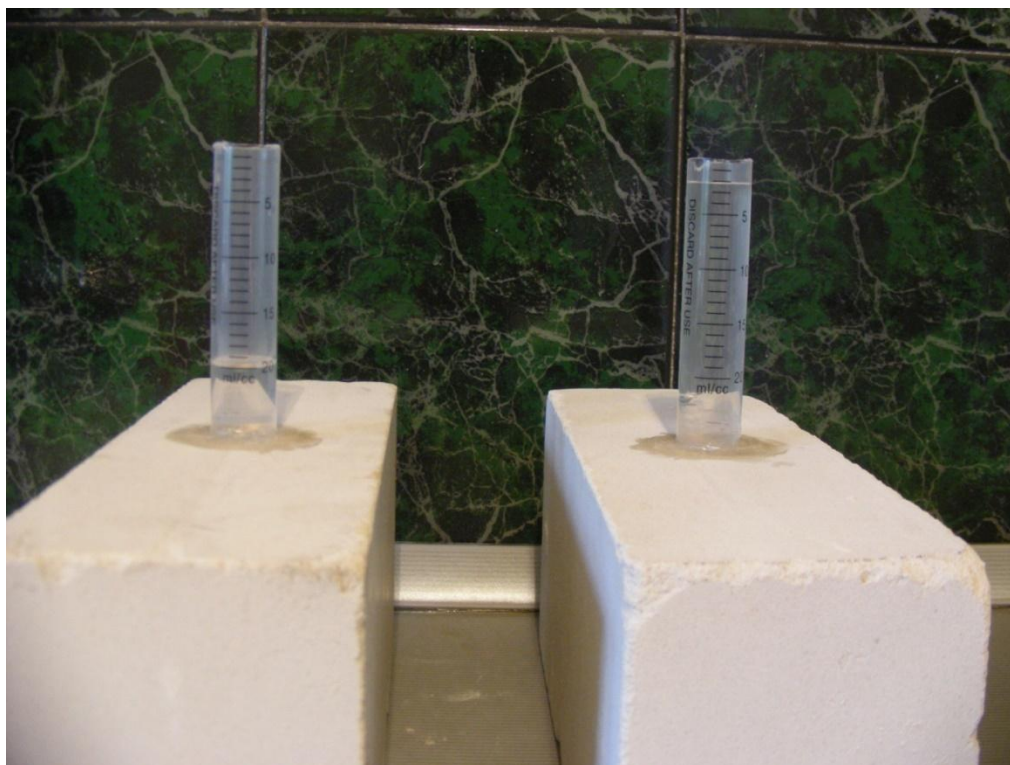


Рисунок 3.3 - Влагопроницаемость силикатного кирпича

Полученные данные по влагопроницаемости силикатного кирпича приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Влагопроницаемость силикатного кирпича

№	Период времени с начала опыта, час	Объём жидкости, впитанный материалом, мл	
		без гидрофобизатора	с гидрофобизатором
1	0,5	10	1
2	1	10	1
3	5	5	3
4	10	-	5
5	24	-	5

Из таблицы 3.3 видно, что в результате обработки силикатного кирпича кремнийорганическим гидрофобизатором влагопроницаемость за 30 мин снизилась на 90 % с 10 мл до 1 мл. Водопроницаемость за 60 мин проведения опыта снизилась с 20 мл до 2 мл.

3.3 Определение влагопоглощения

Объемная гидрофобизация доломитового блока изучалась нами на блоках с ребром 15 см, изготовленных из цементного раствора состава 1:3 на портландцементе марки М-400, доломитовом щебне и обычном речном песке. Кубики с содержанием 2-3% влаги обрабатывались растворами кремнийорганического гидрофобизатора NEOMID в концентрации 1:10 погружением в раствор на 2 мин. В дальнейшем изучаемые блоки погружались воду. Через определенные промежутки времени изучаемые объекты взвешивались.

Полученные показатели гидрофобизации доломитового блока приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.4 - Определение влагопоглощения доломитового кирпича

№	Время нахождения в воде, мин	Масса блока, г, при концентрации гидрофобизатора			Отклонение от сухого образца		
		0%	10%	25%	0%	10%	25%
1	0	3107	3077	3085			
2	5	3410	3152	3153	9,75217	2,43744	2,20421
3	15	3498	3207	3206	12,5845	4,22489	3,9222
4	30	3572	3253	3254	14,9662	5,71986	5,47812
5	60	3622	3279	3277	16,5755	6,56484	6,22366
6	120	3660	3302	3299	17,7985	7,31232	6,93679
7	240	3695	3415	3407	18,925	10,9847	10,4376

Данные таблицы 3.4 показывают, что при обработке доломитового блока кремнийорганическим гидрофобизатором NEOMID методом поверхностной гидрофобизации удалось снизить водопоглощение:

1. при 5 минутах нахождения в воде с 9,75 % до 2,43%,

2. при 15 минутах нахождения в воде с 12,58% до 4,22%,
3. при 30 минутах нахождения в воде с 14,96% до 5,72 %,
4. при 60 минутах нахождения в воде с 16,5% до 6,56%,
5. при 120 минутах нахождения в воде с 17,79% до 7,31%,
6. при 240 минутах нахождения в воде с 18,92% до 10,98%.

В ходе проведения опыта, было установлено что водопоглощение материалов, обработанных 10% и 25% раствором кремнийорганического гидрофобизатора NEOMID, является примерно одинаковым. Применение гидрофобизатора с концентрацией менее 10% является неэффективным. Вследствие этого, применение 10 % раствора кремнийорганического гидрофобизатора NEOMID является наиболее эффективным с экономической точки зрения.

Полученные показатели влагопоглощения керамического кирпича до и после обработки гидрофобизатором приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Определение влагопоглощения керамического кирпича

№	Время нахожден ия в воде, мин	Масса кирпича, г, при концентрации гидрофобизатора			Отклонение от сухого образца		
		0%	10%	25%	0%	10%	25%
1	0	2310	2530	2522			
2	5	2395	2558	2530	3,67965	1,10672	0,31721
3	15	2430	2562	2545	5,19481	1,26482	0,91197
4	30	2475	2575	2556	7,14286	1,77866	1,34814
5	60	2508	2593	2563	8,57143	2,49012	1,62569
6	120	2553	2610	2587	10,5195	3,16206	2,57732
7	240	2590	2642	2598	12,1212	4,42688	3,01348

Данные таблицы 3.5 показывают, что при обработке керамического кирпича кремнийорганическим гидрофобизатором NEOMID 10% концентрации методом поверхностной гидрофобизации удалось снизить водопоглощение:

1. при 5 минутах нахождения в воде с 3,68% до 1,11%,
2. при 15 минутах нахождения в воде с 5,19% до 1,26%,
3. при 30 минутах нахождения в воде с 7,14% до 1,78 %,
4. при 60 минутах нахождения в воде с 8,57% до 2,49%,
5. при 120 минутах нахождения в воде с 10,52% до 3,16%,
6. при 240 минутах нахождения в воде с 12,12% до 4,43%.

Процесс определения влагопоглощения силикатного кирпича представлен на рисунке 3.4. Полученные показатели гидрофобизации силикатного кирпича приведены в таблице 3.6.



Рисунок 3.4 - Определение влагопоглощения силикатного кирпича

Данные таблицы 3.6 показывают, что при обработке силикатного кирпича кремнийорганическим гидрофобизатором NEOMID 10% концентрации методом поверхностной гидрофобизации удалось снизить водопоглощение:

Таблица 3.6 - Определение влагопоглощения силикатного кирпича

№	Время нахождения в воде, мин	Масса силикатного кирпича, г, при концентрации гидрофобизатора			Отклонение от сухого образца		
		0%	10%	25%	0%	10%	25%
1	0	4652	4649	4657			
2	5	4795	4670	4675	3,07395	0,45171	0,38651
3	15	4899	4703	4695	5,30954	1,16154	0,81598
4	30	4973	4756	4769	6,90026	2,30157	2,40498
5	60	5065	4811	4797	8,8779	3,48462	3,00623
6	120	5112	4862	4812	9,88822	4,58163	3,32832
7	240	5127	4887	4849	10,2107	5,11938	4,12283

1. при 5 минутах нахождения в воде с 3,07% до 0,45%,
2. при 15 минутах нахождения в воде с 5,31% до 1,16%,
3. при 30 минутах нахождения в воде с 6,9% до 2,3 %,
4. при 60 минутах нахождения в воде с 8,88% до 3,48%,
5. при 120 минутах нахождения в воде с 9,89% до 4,58%,
6. при 240 минутах нахождения в воде с 10,21% до 5,12%.

3.4 Определение прочности исследуемых материалов

Определение прочности исследуемых образцов производилась на измерительной машине ИП6012-1000-1 и системе измерения СИ-2-1000-УХЛ4.2.



Рисунок 3.5 - Измерительная машина ИП6012-1000-1

Гидрофобизированные и негидрофобизированные исследуемые образцы помещаются в рабочую зону прибора, закрепляются, после чего на приборе включается рабочее давление. После достижения порогового давления, исследуемый объект ломается в месте непосредственного контакта с прессом, (рисунок 3.6, 3.7) на дисплее прибора отражается усилие, которое оказывает прибор на объект. Усилие измеряется в кН/с.



Рисунок 3.6 - Определение прочности керамического кирпича



Рисунок 3.7 - Определение прочности силикатного кирпича

Полученные данные определения прочности исследуемых материалов приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – влияние гидрофобизации на прочность материалов

№ образца	Показатель прочности исследуемого объекта					
	Доломитовый блок		Керамический кирпич		Силикатный кирпич	
	гидрофо б	Негидрофо б	Гидрофо б	Негидрофо б	Гидрофо б	Негидрофо б
1	21,3	21,52	30,71	30,3	53,12	54,07
2	21,38	21,48	30,83	30,92	53,35	53,12
3	20,95	20,85	30,8	30,72	53,4	53,54
4	21,62	21,12	30,93	30,55	53,27	53,42
5	21,13	21,13	30,62	30,8	53,5	53,16
Средний показатель прочности	21,276	21,22	30,778	30,658	53,328	53,462

Из показателей таблицы 3.7 видно, что обработка исследуемых объектов раствором гидрофобизатора не повлияла на изменение прочности

объектов. Средние показатели прочности имеют примерно одинаковые значения.

3.5 Определение эффекта капиллярного подсоса

В ходе проведения исследования на определение капиллярного подсоса было установлено, что на необработанном доломитовом блоке и силикатном кирпиче визуально высолы не проявились. А на необработанном керамическом кирпиче образование высолов начало наблюдаться по прошествии 96 часов проведения эксперимента (рисунок 3.5). Вначале наблюдались отдельные проявления белесости. Постепенно белесость переросла в крупные очаги высолов ярко белого цвета. По консистенции высолы представляли собой рыхлые образования белого цвета. На обработанном гидрофобизатором керамическом кирпиче образование высолов не наблюдалось.



Рисунок 3.5 - Образование высолов на лицевой поверхности керамического кирпича

Заключение

В современной строительной индустрии особое значение уделяют защите вновь строящихся и готовых зданий и сооружений. Множество негативных факторов влияет на здания и сооружения, такие как: атмосферные осадки, грунтовые воды, ветровое воздействие и так далее. Особое внимание необходимо уделить защите от воздействия влаги. Основная масса строительных материалов из которых возводятся здания имеют пористую структуру. Влага, попадая через эту пористую структуру внутрь материалов, вымывает поры и капилляры, образуя пустоты. Попадая в поры в жидком состоянии, при наступлении отрицательных температур влага замерзает, тем самым увеличиваясь в объеме и вызывая локальные разрушения, что в свою очередь приводит к отслаиванию материала с лицевой поверхности стен.

В данной магистерской работе была проведена экспериментальная оценка эффективности влияния кремнийорганического гидрофобизатора на изменение свойств исследуемых объектов. В качестве исследуемых объектов были выбраны такие строительные материалы как доломитовый блок, керамический кирпич и силикатный кирпич.

В качестве методов определения эффективности воздействия гидрофобизатора на исследуемые объекты были выбраны следующие методы:

1. определение водопроницаемости;
2. определение влагопоглощения;
3. определение прочности;
4. определение эффекта капиллярного подсоса.

В результате проведения вышеуказанных исследований было установлено, что:

1. После обработки доломитового блока раствором гидрофобизатора, водопроницаемость снизилась на 66%.

Водопроницаемость керамического кирпича снизилась до 0% первые 4 часа воздействия жидкости. Водопроницаемость силикатного кирпича снизилась на 90% в первые 30 мин исследования.

2. Обработка доломитового блока раствором гидрофобизатора позволила снизить влагопоглощение с 18,92% до 10,98%. У керамического кирпича 12,12% до 4,43%, у силикатного кирпича с 10,21% до 5,12%.

3. Обработка исследуемых объектов раствором гидрофобизатора никак не повлияла на изменение прочности объектов. Средние показатели прочности остались на уровне показателей материала до обработки гидрофобизатором.

4. При проведении исследования на определение эффекта капиллярного подсоса было установлено, что необработанный доломитовый блок и силикатный кирпич не подвержены образованию высолов. В свою очередь на необработанном керамическом кирпиче образование высолов наблюдалось очень наглядно. В течении 96ч проведения исследования наблюдались различные стадии образования высолов от легкой белесости до появления крупных образований ярко белого цвета.

Подводя итог данной работе можно констатировать тот факт, что обработка строительных материалов растворами гидрофобизаторов позволяет снизить смачиваемость материалов влагой, что в свою очередь предотвращает попадание влаги внутрь материалов. Это позволит предотвратить такие негативные явления как:

1. Отслаивание материала;
2. Разрушение, материала вызванное замерзанием влаги внутри материала;
3. Образование высолов;
4. Коррозия материала;

5. Образование и рост микроорганизмов на поверхности материала.

В момент реконструкции зданий, имеющих историческую ценность, обработка гидрофобизирующими составами этих зданий, позволит на долго сохранить первоначальный облик этих зданий и на долго замедлить процессы разрушения, вызванные атмосферными воздействиями.

В ходе проведения исследований было установлено, что обработка керамического кирпича, имеющего характеристики рядового, раствором гидрофобизатора позволяет придать ему характеристики лицевого кирпича по таким показателям как: водопоглощение, водопроницаемость и образование высолов.

Список используемой литературы

1. Воронков М. Г., Шорохов Н. В. Водоотталкивающие покрытия в строительстве. Рига: Изд-во АН СССР, 1963. 190 с.
2. Пащенко А. А., Воронков М. Г. Кремнеорганические защитные покрытия. Киев: Техника, 1969. 252 с.
3. Александровский, С.В. Долговечность наружных ограждающих конструкций/ С.В. Александровский. М.: РААСН, 2004. - 332 с.
4. Алексеев, С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Шисль. М.: Стройиздат, 1990. -320 с.
5. Ананьев, А.А. Долговечность лицевого кирпича и камня в наружных стенах зданий / А.А. Ананьев, В.В. Козлов. Г.Я. Дуденкова, А.И. Ананьев // Строительные материалы. 2007. - № 2. - С. 56-58.
6. Ананьина, Н.М. Теплопроводность стен из силикатного кирпича и камней / Н.М. Ананьина, Н.А. Ткачева, М.И. Архангельская // Строительные материалы. 1979. -№11. - С. 11-16.
7. Бабков, В.В. Структурообразование и разрушение цементных бетонов /В.В. Бабков, В.Н. Мохов, С.М. Капитонов, П.Г. Комохов. Уфа: ГУП «Уфимскийполиграфкомбинат», 2002. 376 с.
8. Бабков, В.В. Цикличность высолообразования на поверхности наружных стен зданий из штучных материалов /В.В. Бабков, А.В. Мохов, А.И. Габитов, А.Е. Чуйкин // Строительные материалы. 2010. - №1. - С. 56-57.
9. Бабков, В.В. Состояние силикатного кирпича в наружных стенах жилых домов после длительной эксплуатации / В.В. Бабков, Н.С. Самофеев // Инженерные системы. 2011. - № 3. - С. 12-16.
10. Бабушкин, В. И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа / В.И. Бабушкин. К.: Высш. шк. Изд-во Харьк. ун-та, - 1989. - 168 с.

11. Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин М.: Изд-во лит.по стр-ву, 1968. - 187с.
12. Бедов, А. И., Сапрыкин В. Ф. Обследование и реконструкция железобетонных и каменных конструкций эксплуатируемых зданий и сооружений / А. И. Бедов, В. Ф. Сапрыкин. М.: АСВ, 1995. - 192 с.
13. Беркман, А.С. Структура и морозостойкость стеновых материалов / А.С. Беркман, И.Т. Мельникова. -М.: Госстройиздат, 1962. 168с.
14. Бессонов И.В. Оценка стойкости к климатическим воздействиям фасадных систем наружного утепления с тонким штукатурным слоем / И.В. Бессонов, С.В. Алехин // Кровельные и изоляционные материалы. 2009. - № 1.-С.12-15.
15. Брилинг, Р.Е. Миграция влаги в строительных ограждениях / Р.Е. Брилинг // Сборник: «Исследования по строительной физике». М.: Стройиздат, 1949. -115 с.
16. Важенин, Б.В. Замерзание влаги в строительных материалах / Б.В. Важенин // Строительные материалы, 1965. № 10. - С. 86-96.
17. Вербецкий, Г.П. Прочность и долговечность бетона в водной среде / Г.П. Вербецкий. М.: Стройиздат, 1976. - 127 с.
18. Володина, Н.Н. Об устранении налетов и веществ на лицевом кирпиче и керамических камнях / Н.Н. Володина, А.Д. Белова //Сборник трудов ВНИИСтром. 1996. - Вып. 3(35). - М.: Стройиздат, - с. 201-212.
19. Высолы на поверхности строительных конструкции и методы их предотвращения и удаления / НИИЖБ // Новые материалы, конструкции, оборудование и технологии в строительном комплексе Москвы: ТИ КАСРРГ. — М., 1999.-С. 132-128.
20. Гроздов, В. Т. О разрушении стены от воздействия сезонного периода температуры наружного воздуха / В. Т. Гроздов // Известия ВУЗов. Строительство. 1997. - №12. - С. 8-11.

21. ГОСТ 7025-91. Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости.
22. Инчик, В. В. Исследование причин образования высолов на кирпичных сооружениях и разработка основ технологий по борьбе с ними: автореф. дис. .канд.техн. наук. СПб, ЛИСИ, 1982. - 23 с.
23. Рыбьев, И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ / И.А. Ривлин. М.: Высш. шк., 1978. - 309 с.
24. Шателтрое, К. Ш. Солевые выцветы на кирпиче и штукатурке зданий / К. Ш. Шателтрое // Изв. АН Киргизская ССР. Фрунзе, 1955. Вып. 1.143.
25. Стасенко, Ю.М. Эффективная защита капиллярно-пористых строительных материалов от водопроницаемости, климатических и технологических форм коррозии / Ю.М. Стасенко //Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века, 2002.- № 2. - С. 32-33.
26. Сураев В.Б. Гидрофобизация теория и практика. Часть 1 /В.Б. Сураев //Технологии строительства. 2002. - № 1. - С. 120-121.
27. Anderson, B. Das Aussehen und die Ursache kristallische Anfluge IB. Anderson, G. Lomas // Ziegelindustrie. 1963. - № 20. - p. 32.
28. Anderson, G. Ferfarbung von Kalksand vor mauersteinen. II Internationales Simposium fur Dampfgehartete Kalziumsilikat Baustoffe (II JSDKR), Hannover / G. Anderson, 1969, v. 1. P. 62-65.
29. Bessey, G.E., Harrison, W. H. Some Results of Exposure Tests on Durability of Calcium Silicate Bricks / G.E. Bessey, W. H. Harrison. Great Britain: BRE Current Paper CP 24/70 Building Research Station, July 1970. - p. 16.
30. Binda, L. Measurement of the Resistance to Deterioration of Old and New Bricks by Means of Accelerated Aging Tests / L. Binda, G. Baronio. -Durability of Building Materials, Vol. 2. No.2. - 1984. - P. 139 - 154.

31. Cammerer, W.F. Der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Wärmeleitfähigkeit von Bau- und Isolierstoffen nach dem gegenwertigen Stand der Forschung. // Kältetechnik. 1961. No. 12. - P. 413-420.
32. Harrison, W.H. Einige Ergebnisse von Aussenlagerungsversuchen über die Widerstandsfähigkeit von Kalksandsteinen (II JSDKR) // W.H. Harrison, G.E. Bessey // II JSDKR. Hannover, 1969, v. 18. - p. 45-63.