

# ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

## IMPROVEMENT OF RELIABILITY AND DURABILITY OF CERAMIC WALL MATERIALS BY WATER-REPELLENT SURFACE TREATMENT

**Иван Владимирович ПИЩ,**  
доктор технических наук,  
профессор кафедры технологии  
стекла и керамики  
Белорусского государственного  
технологического университета

**Анатолий Леонидович БЕЛАНОВИЧ,**  
кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник кафедры  
неорганической химии  
Белорусского  
государственного университета

**Светлана Евгеньевна БАРАНЦЕВА,**  
кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
кафедры технологии стекла и керамики  
Белорусского государственного  
технологического университета

**Юрий Александрович КЛИМОШ,**  
кандидат технических наук,  
старший преподаватель  
кафедры технологии стекла и керамики  
Белорусского государственного  
технологического университета

**Сергей Александрович КАРПУШЕНКОВ,**  
научный сотрудник  
кафедры неорганической химии  
Белорусского  
государственного университета

**Валерий Геннадьевич ЛУГИН,**  
кандидат технических наук,  
заведующий НИИ  
физико-химических  
методов исследования  
Белорусского государственного  
технологического университета

*В статье представлены результаты исследования по разработке водноминерального раствора для гидрофобизации керамических стеновых материалов. Перспективность применения полученного раствора подтверждается не только его водоотталкивающей способностью, сравнительно невысокой стоимостью, но и возможностью импортозамещения зарубежных аналогов.*

*This article contains the results on development of water-mineral slurry used for rendering ceramic wall materials water repellent. The prospects of using the obtained slurry have been confirmed not only by its water-repelling properties and relatively low cost but also by possibility to substitute imported products.*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей при строительстве зданий является использование качественных керамических стеновых материалов, которые позволяют продлить долговечность, межремонтный период, улучшить комфорт и эстетичность сооружений. Отрицательное влияние на эксплуатационные показатели оказывают водорастворимые соли, которые в процессе эксплуатации проявляются на поверхности стеновых материалов, образуя белесые налеты.

Долговечность зданий и сооружений зависит от множества факторов, но наибольшее значение имеет уровень организации защиты строительных конструкций от агрессивного воздействия окружающей среды и, в первую очередь, влаги. На практике применяются два принципиально разных способа решения этой задачи: гидроизоляция и гидрофобизация.

Гидроизоляция предполагает создание на поверхности защищаемых конструкций слоя водо- и паронепроницаемого материала определенной толщины или пропитку строительных изделий из пористых материалов органическим вяжущим, закрывающим поры.

Гидрофобизация — резкое снижение способности изделий и материалов смачиваться водой и водными

растворами при сохранении паро- и газопроницаемости.

В качестве гидрофобизаторов применяют соли жирных кислот, некоторых металлов (медь, алюминий, цирконий и т. п.), поверхностно-активные вещества (ПАВ), низко- и высокомолекулярные кремнийорганические, а также фторорганические соединения. В практике строительства чаще всего используются силиконовые гидрофобизаторы (СГ) на основе алкилсиликонатов калия, алкоксисиланов, гидросодержащих силоксанов, гидроксилсодержащих силоксанов (каучуки).

Алкилсиликонатные гидрофобизаторы относятся к категории водорастворимых соединений. Следует учитывать, что они поставляются в виде высокощелочных ( $\text{pH} = 14$ ) растворов и требуют соблюдения соответствующих мер предосторожности. Данный тип является самым дешевым и чаще всего применяемым для обычной гидрофобизации на стадии производства строительного материала (вводится вместе с водой затворения), но его использование для поверхностной гидрофобизации требует точного соблюдения рецептуры при разведении товарного продукта до рабочей концентрации (не более 5 % по основному веществу). В противном случае возможно появление высолов, обусловленное образованием на поверхности кирпича карбонатов и гидрокарбонатов.

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ОБРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Все материалы, применяемые при возведении зданий и сооружений, за исключением металла, стекла и сплошных пластиков, обладают в большей или меньшей степени пористой структурой. Наличие пор и капилляров позволяет конструкции "дышать", обеспечивая поддержание микроклимата, благоприятного для здоровья человека.

Вместе с тем существование пор и капилляров ставит проектировщиков и строителей перед необходимостью гидрофобизации сооружения. В противном случае влага, попавшая в капиллярную сеть кирпича или бетона, начинает мигрировать по микропустотам. В конечном результате это не только мокрые стены, имеющие склонность к промерзанию (при увеличении влажности ограждающих конструкций зданий на 10%–20% их теплоизоляционная способность снижается на 50%), но и плесень, лужи в подвале и вынос растворимых солей на поверхность стен.

Соли, постоянно присутствующие в кирпиче или бетоне, сами по себе никакого вреда не причиняют. Вследствие движения воды в массиве стены и ее испарения с поверхности могут образовываться белесые либо цветные солевые разводы — высолы, появление которых говорит о начале коррозии строительного материала. Высолы могут иметь непредсказуемый химический состав и самое разнообразное происхождение, сопровождающееся весьма сложными физико-химическими процессами [1]. Устранение этого порока является весьма актуальной задачей, поскольку позволяет не только улучшить эксплуатационные характеристики кирпича (прочность, морозостойкость, коррозионную устойчивость), но и существенно облагородить поверхность, что особенно важно для облицовочной строительной керамики.

Причины появления высолов на керамическом кирпиче зависят от природных особенностей и химического состава используемых сырьевых материалов и компонентов масс, а также могут быть следствием использования топлива, содержащего сернистые соединения, или несовершенства работы сушильного и обжигового оборудования, приводящего к запариванию полуфабриката в зоне подогрева туннельной печи. Запаривание как результат конденсации водяных паров на поверхности сырца может происходить из-за несбалансированности аэродинамического режима работы печи [2].

В том случае, когда причиной появления высолов служат природные особенности сырьевых материалов, практика кирпичного производства имеет довольно богатый опыт борьбы с этим явлением [3].

Известны различные способы устранения сульфатных высолов, к которым относятся: нейтрализация действия растворимых солей за счет их объемного связывания и перевода в неактивное состояние, например, солями бария [4]; введение в сырьевую шихту цемента на основе глиноземистого клинкера [5]; создание по-

верхностных влагозадерживающих пленок на ложковых и тычковых гранях кирпича-сырца, ослабляющих чувствительность к сушке без изменения чувствительности к сушке самой глины [6].

В качестве компонентов таких влагоизолирующих составов используются жидкости, характеризующиеся низкой упругостью пара (глицерин и этиленгликоль, стабилизированные растворами извести), а также технические эмульсии и эмульсии-суспензии типа "вода в масле", в том числе со взвешенными минеральными частицами (нефтеизвестковая эмульсия-суспензия, мазутно-водная и битумная эмульсии, эмульгированные кубовые остатки синтетических жирных кислот), а также растворы полиакриламида, которые наносят на предварительно разрыхленную поверхность глиняного бруса с его последующим механическим уплотнением.

В настоящее время производство и потребление силиконовых гидрофобизаторов растет быстрыми темпами. На белорусский рынок поставляются как импортные составы (например, компаний Wacker, Daw Corning, Remmers), так и российских торговых марок, например, "Типром" (ЗАО "Сази", Москва), "Аквафин-СМК", "Аквастоп-К" и "Аквастоп-С", "Пента-820".

Технология гидрофобизации может быть применена на заводах-производителях строительных изделий и конструкций и предприятиях по их реализации, на строительных площадках, а также при ремонте и реконструкции старого жилого фонда. Нанесение гидрофобизирующего состава может производиться окунанием, механическим или электростатическим напылением, с помощью кистей, щеток или валиков.

В результате анализа вышеприведенных данных сделан вывод о том, что одним из лучших видов гидрофобизаторов являются кремнийорганические соединения — силиконы. Они наиболее удачно сочетают оптимальную гидролитическую стабильность, легкость фиксации молекул на поверхности материалов, длительность сохранения гидрофобного эффекта и его интенсивность. Крайне важно, что применение кремнийорганических гидрофобизаторов не препятствует нормальному воздухообмену, не изменяет внешнего вида, фактуры кирпича, способствует уменьшению загрязнения фасадов и повышению теплозащитной способности конструкций.

Использование неорганического вяжущего холодного отверждения в сочетании с силан-силоксановой эмульсией предполагает формирование гидрофобного слоя в порах и на поверхности керамических стеновых материалов, поэтому целью проводимого исследования являлась разработка состава водного минерального гидрофобизатора, способного не только модифицировать поверхность керамического кирпича, кольматировать (заполнять) поры, но и гидрофобизировать его поверхность.

### ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе экспериментальных исследований предварительно был разработан опытный состав для

гидрофобизации керамических стеновых материалов. Использование в качестве гидрофобизирующего состава неорганического вяжущего холодного отверждения в сочетании с силан-силоксановой эмульсией позволило обеспечить формирование гидрофобного слоя в порах и на поверхности керамических стеновых материалов. Последнее явилось основой для проведения исследования свойств и последующей оптимизации разработанного предварительного гидрофобизирующего состава (мас. %): ортофосфорная кислота 29,4–69,9; оксид цинка 8,1–19,3; оксид кальция 2,0–4,7; борная кислота 0,4–0,9; силан-силоксановая эмульсия BS 1001 2,0–5,0; вода — остальная часть, индексированная как № 1.

Установлено, что применение данного состава придает керамическому материалу водоотталкивающие свойства и способствует уменьшению капиллярной адсорбции воды, но не блокирует его поры и капилляры, что позволяет керамическому материалу "дышать".

При исследовании гидрофобных свойств поверхности керамического материала важное значение имеет ее смачивание водой, которое зависит от соотношения между силами сцепления молекул жидкости с молекулами (или атомами) смачиваемого тела (адгезия) и силами взаимного сцепления молекул жидкости (когезия) [7].

Степень смачивания характеризуется краевым углом смачивания  $\Theta$ , образованным касательными плоскостями к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, а вершина угла лежит на линии раздела трех фаз. Измеряют угол смачивания методом "лежащей капли", т. е. производят оптическое определение краевого угла с целью установления характеристик смачивания на локальном участке поверхности твердого тела.

На рис. 1 представлен типичный вид капли воды на обработанной гидрофобизатором поверхности керамического кирпича.

После определения линейных размеров капли (высоты  $h$  и ширины основания  $d$ ) (см. рис. 1) по формулам (1) и (2) рассчитывался угол смачивания  $\Theta$ :

$$\cos \Theta = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2}, \quad (1)$$

$$\Theta = \arccos \left[ \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2} \right]. \quad (2)$$

Установлено, что совместное использование с гидрофобизирующей эмульсией фосфатного связующего холодного отверждения на основе кальция, цинка, бора и фосфора дает синергетический эффект, который приводит к увеличению водоотталкивающих свойств обработанной поверхности кирпича (средний краевой угол смачивания достигает уже  $114,5^\circ$ ), а благодаря взаимодействию компонентов связки с компонентами кирпича увеличивается поверхностная прочность кирпича. Уста-

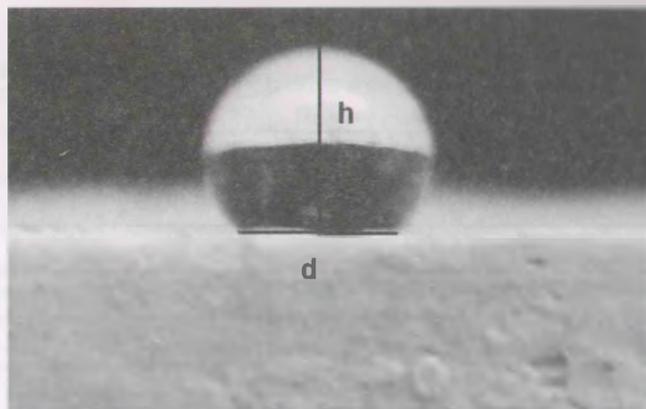


Рис. 1. Типичный вид капли воды на обработанной гидрофобизирующим составом поверхности керамического кирпича

новлено, что в присутствии фосфатной связки поверхность обработанного кирпича не имеет липкости и только при содержании эмульсии BS 1001 более 10 % она снова появляется.

Известно [8], что с помощью свежесажженного гидроксида алюминия, пептизированного азотной кислотой, представилось возможным получить из мелкодисперсных частиц мелкопористого силикагеля водоустойчивый гранулированный силикагель с достаточно высокой механической прочностью.

Введение в состав композиции, содержащей кальцийцинкборфосфатное связующее, силан-силоксановой эмульсии и азотнокислого алюминия позволило получить синергетический защитный эффект за счет комплексного связывания катионов металла, присутствующих в фосфатном связующем, с атомами азота и свободной фосфорной кислотой, а также химического взаимодействия полученного сложного комплекса с защищаемой подложкой (поверхностью кирпича).

Таким образом, авторами было установлено, что благодаря комплексному использованию в составе эмульсии BS 1001 кальцийцинкборфосфатного связующего и нитрата алюминия, достигается синергетический эффект по гидрофобным свойствам, что подтверждено увеличением краевого угла смачивания жидкостью обработанного керамического материала.

Дальнейшее исследование по оптимизации гидрофобизирующего состава для обработки стеновых керамических материалов и изучению его свойств состояло в замене силан-силоксановой эмульсии BS 1001 на гидрофобизирующую эмульсию Tego 6680, так как предполагалось улучшение водоотталкивающей способности, уменьшение капиллярной адсорбции воды за счет более высокого качества последней.

Приготовленные гидрофобизаторы № 1 и № 15, качественный компонентный состав которых приведен в таблице 1, изучались параллельно.

Эффективность гидрофобизирующего воздействия на поверхность образцов керамического кирпича, изготовленных в лабораторных условиях и обожженных при температуре  $1000^\circ\text{C}$ , изучалась визуально (впитываемость, адсорбция), а также электронно-микроскопическим исследованием состояния поверхности в комплексе

Таблица 1. Качественный состав гидрофобизаторов

Компоненты	Содержание компонентов, %	
	№ 1	№ 15
CaZnBP	+	+
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	-	+
Tego 6600	-	+
BS 1001	+	-
$H_2O$	+	+

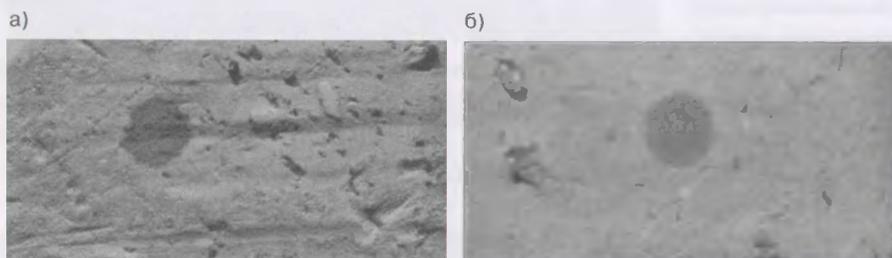


Рис. 2. Фотографии поверхности лабораторных образцов кирпича с впитанной окрашенной жидкостью (водой) после сушки (а) и после обжига (б)

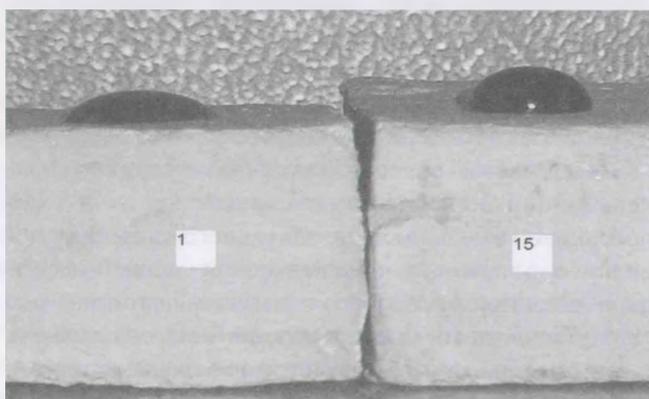


Рис. 3. Форма капли окрашенной жидкости (воды) на поверхности лабораторных образцов керамического кирпича, обработанных гидрофобизаторами № 1 и № 15

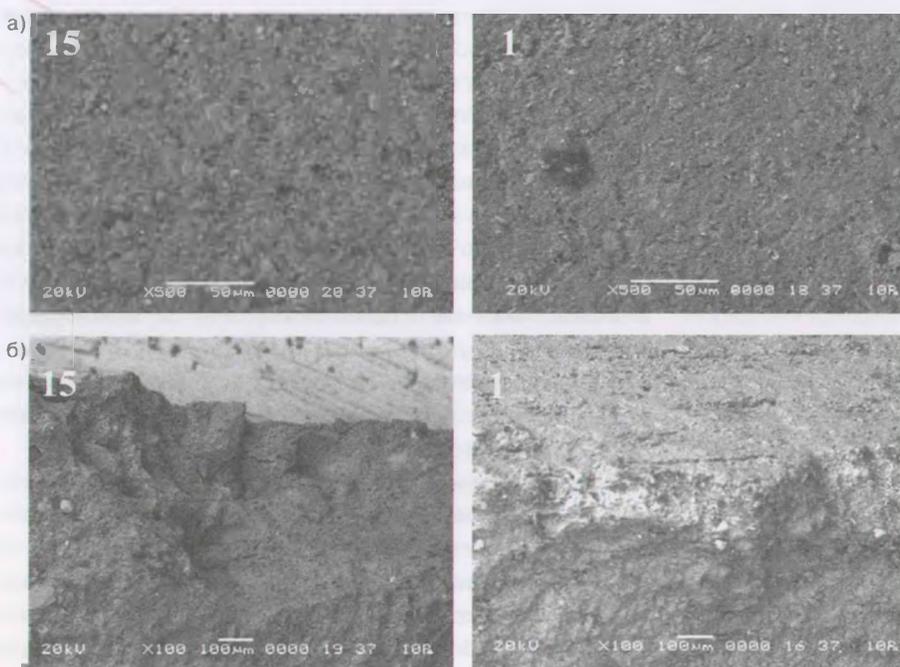


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образцов, обработанных гидрофобизаторами составов № 15 и № 1 (а) и их свежих сколов (б)

с определением основных физико-химических свойств (водопоглощение, механическая прочность на сжатие, морозостойкость).

Керамическая масса состояла из 74 мас. % легкоплавкой глины месторождения "Гайдуковка" (Минская обл.), гранитных отсеков Микашевичского месторождения (Брестская обл.) и отходов формовочной смеси, суммарное количество которых составляло 26 мас. %.

На рис. 2 отчетливо видно полное впитывание капли жидкости объемом 2 мл в течение 5 мин поверхностью образцов кирпича, изготовленных в лабораторных условиях, как после сушки, так и после обжига.

Следует отметить, что при исследовании гидрофобизирующей способности поверхности образцов

в зависимости от температурно-временных параметров сушки (при комнатной температуре в течение 3, 6, 9 и 12 ч; при температуре 50 °С — 30 мин; 100 °С — 30 мин и 150 °С — 30 мин), она идентична, поэтому вполне оправданным с точки зрения энергосбережения и наиболее приемлемым является режим сушки при комнатной температуре, а временная экспозиция (3 ч) обеспечивает практически полное впитывание гидрофобизатора и кольматацию пор разной степени в зависимости от их размера.

На рис. 3 представлена фотография капли окрашенной воды на поверхности обожженных лабораторных образцов керамического кирпича, обработанной гидрофобизаторами № 1 и № 15. Отчетливо видно, что угол смачивания составляет в первом случае около 75°, а во втором — 110°, что свидетельствует о большей смачиваемости поверхности керамического образца, обработанной гидрофобизатором № 1.

На рис. 4 представлено электронно-микроскопическое изображение поверхности образцов, обработанных гидрофобизаторами составов № 15 и № 1 (рис. 4а) и свежих сколов (рис. 4б), на которых возможно исследование гидрофобизирующего слоя и самого "тела" образца.

При сравнении влияния этих гидрофобизаторов на фактуру поверхности сделан вывод о наибольшей эффективности состава № 15, по сравнению с составом № 1, что выражается в улучшенной однородности поверхностного слоя за счет большей кольматации пор, а также в большей глубине проник-

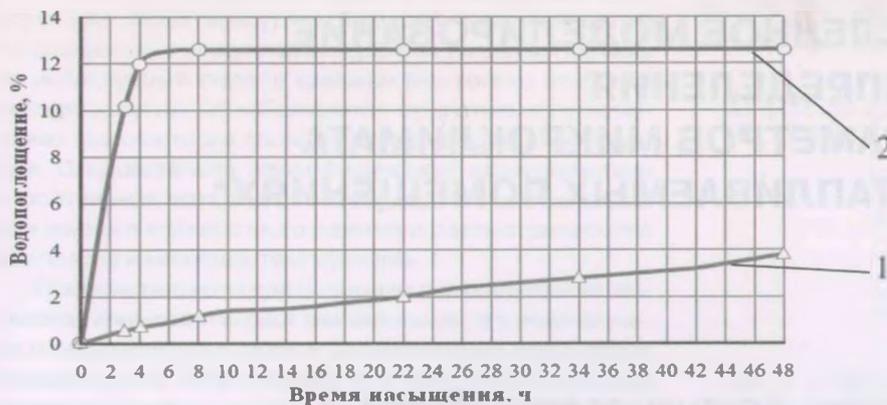


Рис. 5. Зависимость водопоглощения гидрофобизированных (1) и исходных (2) керамических образцов от времени насыщения

новения гидрофобизатора № 15 (~ 400 мкм) по сравнению с гидрофобизатором № 1 (~ 100 мкм).

Таким образом, преимущества состава гидрофобизатора № 15 вполне очевидны, что подтверждается ходом кривых изменения водопоглощения в зависимости от времени насыщения образцов, покрытых и непокрытых (исходных) гидрофобизирующим раствором, представленных на рис. 5.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 В результате проведенных исследований разработан новый состав водного гидрофобизирующего

нанесенные капли окрашенной жидкости имеют четкую сферическую форму без признаков ее впитывания. Значения водопоглощения керамических образцов не превышают 12 %, а по механической прочности и морозостойкости соответствуют требованиям нормативных документов для керамических стеновых изделий.

- 3 Перспективность применения разработанного гидрофобизирующего раствора подтверждается не только его водоотталкивающей способностью, сравнительно невысокой стоимостью, но и возможностью импортозамещения зарубежных аналогов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакалова, Т. В. Причины образования и способы устранения высолов в технологии керамического кирпича / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, И. Б. Рева // Строительные материалы. — 2004. — № 2. — С. 30, 31.
2. Перегудов, В. В. Тепловые процессы и установки в технологии строительных изделий и деталей / В. В. Перегудов, М. И. Роговой. — М.: Стройиздат, 1983. — 416 с.
3. Альперович, И. А. Способы предотвращения высолов на керамическом кирпиче: сб. науч. тр. / И. А. Альперович // НИИСтройкерамика. — М.: ВНИИЭСМ, 1993. — Вып. 1. — 71 с.
4. Альперович, И. А. Применение карбоната бария для производства лицевого глиняного кирпича: сб. науч. тр. / И. А. Альперович, Е. П. Лебедева // НИИСтройкерамика. — М.: ВНИИЭСМ, 1974. — Вып. 29. — 132 с.
5. Способ устранения сульфатных высолов на поверхности керамических облицовочных изделий: пат. 2161596 / Е. Г. Чулаченко, С. Н. Евстеев. — 2001. — № 1.
6. Хигерович, М. И. Производство глиняного кирпича / М. И. Хигерович, В. Е. Байер. — М.: Стройиздат, 1984. — 95 с.
7. Сумм, Б. Д. Гистерезис смачивания / Б. Д. Сумм // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 7. — С. 98–102.
8. Белоцерковский, Г. М. Получение водостойчивого гранулированного силикагеля и изучение его свойств / Г. М. Белоцерковский [и др.] // Журнал прикладной химии. — 1969. — № 7. — С. 23–26.

Статья поступила в редакцию 26.10.2009.