

Предлагаемое изобретение относится к области химии, а именно к клеевым материалам и может быть использовано в строительном производстве в качестве клеевых композиций для материалов различного назначения (древесина, бетон, металл и др.), защитных покрытий взамен органических полимеров связующего материала.

Известна клеевая композиция для соединения строительных материалов на основе жидкого стекла и синтетического стекла (А.с. СССР №587124, кл. С04В19/04, опубл. 05.01.78).

Недостатками указанного решения являются невысокие водостойкость и адгезионные свойства к различным строительным материалам, повышенная усадка.

Известно также вяжущее, обладающее клеящими свойствами на основе оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (А.с. СССР №743970, кл. С04В19/00, опубл. 30.06.80). Недостатками такого решения являются невысокие адгезионные свойства, повышенная усадка и многостадийность технологического процесса приготовления.

Наиболее близкой по технической сущности и достигаемому результату является минеральная клеевая композиция в составе быстротвердеющего высокопрочного бетона, включающая реакционную смесь на основе силиката амфотерного оксида, получаемого путем термообработки глины каолинового типа, полисиликата щелочного элемента, гидроксида щелочного элемента и воды, активизатора твердения, в качестве которого используют доменный шлак и наполнитель, в качестве которого используют смесь мелкодисперсной слюды и  $\text{CaF}_2$ . пыль обожженной глины или мелкодисперсную вспученную глину, при этом указанная клеевая композиция характеризуется следующим молярным соотношением оксидов:

$\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,20 - 0,36
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,0 - 4,12
$\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$	12,0 - 20,0
$\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,6 - 1,36

где  $\text{R}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$ , или смесь ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ),

при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Реакционная смесь	63,1 - 78,5
Активизатор твердения	11,7 - 16,4
Наполнитель	9,8 - 20,5

(ЕР №85300819.1 от 07.02.85, опубл. 28.06.85).

Недостатками такого решения являются пониженные адгезионные свойства, водостойкость, морозостойкость и гидроизоляционные свойства.

В основу изобретения поставлена задача повышения адгезионных и эксплуатационных характеристик, выраженных в повышении адгезионной прочности, водостойкости, морозостойкости и гидроизоляционные свойства.

Поставленная задача решается тем, что:

1. Минеральная клеевая композиция, включающая реакционную смесь на основе силиката амфотерного оксида, полисиликата щелочного элемента, гидроксида щелочного элемента и воды, активизатор твердения и наполнитель, согласно изобретения указанная реакционная смесь дополнительно содержит свободный кремнезем при следующем молярном соотношении оксидов:

$\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,1 - 0,2
$\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$	4,5 - 10,0
$\text{R}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}_3$	0,8 - 1,2
$\text{H}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$	10,0 - 25,0,

где  $\text{R}_2\text{O}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$ , или их смесь,  $\text{R}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , или их смесь, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Реакционная смесь	25,4 - 85,4
Активизатор твердения	5,5 - 37,3
Наполнитель	9,1 - 37,3

2. Минеральная клеевая композиция по п.1, отличающаяся тем, что в качестве свободного кремнезема используют материал, выбранный из группы: кварцевый песок, пыль электрофильтров производства силикомарганца, ферромарганца или кристаллического кремния.

3. Минеральная клеевая композиция по пп.1 и 2, отличающаяся тем, что в качестве силиката амфотерного оксида используют глину, выбранную из группы: каолиновая, бентонитовая или спондиловая, отход производства алюминия из бокситов или их смесь.

В качестве сырьевых материалов для приготовления реакционной смеси минеральной клеевой композиции используют: натриевое или калиевое жидкое стекло; обожженную или в естественном состоянии глину, выбранную из группы: каолиновая, бентонитовая или спондиловая, отход производства алюминия из бокситов (красный шлам) или их смесь, в качестве гидроксида щелочного элемента используют химически чистые или технические продукты состава  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ , или их смесь, в качестве компонента, содержащего свободный кремнезем, используют тонкомолотый кварцевый песок ( $S_{\text{уд}} \geq 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), пыль электрофильтров производства силикомарганца, ферромарганца или кристаллического кремния.

В качестве активизатора твердения минеральной клеевой композиции используют шлаки доменного, конвертерного, мартеновского, электросталеплавильного производств, силикомарганцевые и ваграночные шлаки, состав которых приведен в табл.1, а также портланд-, шлакопортландцемент, глиноземистый цемент или их смеси в различных соотношениях.

В качестве наполнителя минеральной клеевой композиции используют различные материалы минерального и органического происхождения как, например:  $\text{CaCO}_3$ , доломит, волластонит, шлаки волластонитовой структуры, шлаки цветной металлургии, слюда  $\text{CaF}_2$ , пыль обожженной глины или мелкодисперсная вспученная глина, перлитовый песок, древесная мука и др.

Поставленная задача решается за счет компонентного состава реакционной смеси минеральной клеевой

композиции, включающей свободный кремнезем, который обеспечивает условия направленного синтеза цеолитоподобных соединений с высокой степенью полимеризации, характеризующихся общей формулой:

$(\text{Na}, \text{K})_n[-(\text{Si}-\text{O}_2)_z(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}-\text{O}_2)_n]_n, y\text{H}_2\text{O}$ ,

где  $z$  - степень полимеризации ( $z \geq 3$ );

$n$  - количество воды.

Такое, протекание процесса полимеризации и твердения позволяет получать минеральный полимер, характеризующийся высокими клеящими и эксплуатационными характеристиками, а именно высокой адгезионной прочностью 9 - 15 МПа, высокими водостойкостью -  $K_p \geq 1,0$ , морозостойкостью -  $F = 300 - 500$ , водонепроницаемостью  $B = 0,8 - 1,6$  МПа, скоростью набора прочности на ранних стадиях твердения.

Использование компонентного состава по прототипу не позволяет достичь заявляемых характеристик вследствие того, что в процессе полимеризации и твердения реакционной смеси синтезируются минеральные полимеры с более низкой степенью полимеризации ( $z < 3$ ).

Технология получения минеральной клеевой композиции включает процесс приготовления реакционной смеси путем смешивания до однородного состояния входящих в ее состав компонентов, а затем введение при перемешивании в полученную суспензию активизатора твердения и наполнителей. Полученную таким образом смесь с реологическими характеристиками клеевых композиций подвергают испытаниям по заявленным свойствам в соответствии с известными методиками. Так, прочностные характеристики определяли путем изготовления образцов искусственного камня размером  $40 \times 40 \times 160$  мм на основе минеральной клеящей композиции в соответствии с ГОСТ 310.4 - 81, водостойкость определяли по коэффициенту размягчения ( $K_p$ ), равному отношению прочности материала насыщенного водой к прочности высушенного материала, твердевших в одинаковых условиях, гидроизоляционные характеристики определяли по методике испытания водонепроницаемости, описанной в книге: Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. Лабораторный практикум по курсу "Минеральные вяжущие вещества". - М.: Стройиздат, 1974. - С.154 - 156, морозостойкость определяли в соответствии с ГОСТ 10060 - 87, адгезионные свойства изучали по результатам испытания прочности на отрыв образцов бетона, размером  $40 \times 40 \times 160$  мм, склеенных минеральной клеящей композицией.

С целью демонстрации преимуществ заявляемого решения над известным изготавливали и испытывали образцы на основе минеральных клеевых композиций по предложенному составу и составу по прототипу.

Приведенные ниже примеры сравнительных испытаний иллюстрируют преимущества заявляемой композиции над известным решением.

Пример 1. Для демонстрации преимуществ заявляемого решения над известным по п.1 существенных признаков отличия изготавливали по вышеописанной методике образцы клеевых композиций. При этом, изготовление и испытания образцов по предлагаемому составу и известному не отличались друг от друга.

В качестве сырьевых материалов реакционной смеси по прототипу использовали калиевое жидкое стекло с  $M_c = 3,0$ ;  $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>, натриевое растворимое стекло Киевского стеклотарного завода, характеризующееся  $M_c = 2,8$ ;  $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>, химически чистый КОН или NaOH, обожженный каолин при  $t = 750^\circ\text{C}$ . Отличие состава реакционной смеси по заявляемому решению заключалось в дополнительном содержании свободного кремнезема, в качестве которого использовали вибромолотый до  $S_{уд.} = 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$  днепровский кварцевый песок и пыль электрофильтров производства кристаллического кремния Запорожского алюминиевого комбината.

В качестве компонентов, содержащих силикат амфотерного оксида в составе реакционной смеси по заявляемому решению использовали также отход производства алюминия из бокситов (бокситовый шлак Никопольского глиноземного завода), его смесь с обожженным каолином, а также каолин Просяновского месторождения Донецкой области в естественном состоянии. Химический состав бокситового шлама представлен, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 11,62;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 69,56;  $\text{SiO}_2$  - 3,51;  $\text{TiO}_2$  - 3,1;  $\text{CaO}$  - 8,4;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 1,7.

В качестве активизатора твердения и по прототипу, и по заявляемому решению использовали доменный гранулированный шлак Запорожского металлургического комбината следующего химического состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 33,18;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 8,29;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 1,88;  $\text{CaO}$  - 45,0;  $\text{MgO}$  - 7,5;  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 0,22;  $\text{MnO}$  - 0,29;  $\text{TiO}_2$  - 0,63;  $\text{SO}_3$  - 0,50;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 1,22.

В качестве наполнителя в предлагаемом изобретении, как и в прототипе, использовали мелкодисперсную обожженную при  $1000^\circ\text{C}$  каолиновую глину фр.  $\leq 0,12$  мм. Составы клеевых композиций приведены в табл.2, результаты испытаний приведены в табл.3.

Пример 2. Для демонстрации преимуществ по п.1 заявляемых признаков в качестве активизатора твердения использовали мартеновский шлак Запорожского металлургического завода, следующего химического состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 22,90;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 3,16;  $\text{CaO}$  - 27,5;  $\text{MgO}$  - 10,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  - 17,2;  $\text{MnO}$  - 4,4, силикомарганцевый шлак Никопольского завода ферросплавов, состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 47,43;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10,36;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  - 0,5;  $\text{CaO}$  - 18,84;  $\text{MgO}$  - 4,64;  $\text{SO}_3$  - 0,78;  $\text{MnO}$  - 18,3;  $\text{TiO}_2$  - 0,28; ваграночный шлак Гомельского чугуно-литейного завода состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 38,4;  $\text{CaO}$  - 31,5;  $\text{MgO}$  - 5,0;  $\text{MnO}$  - 11,5;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  - 3,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10,6; портландцемент Амвросиевского цементного комбината Донецкой обл. В качестве наполнителя использовали:  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{MgCO}_3$  - х.ч. фр.  $\leq 0,12$  мм, древесную муку Киевского деревообрабатывающего комбината. Составы минеральных клеевых композиций представлены в табл.2, компонентный состав активизатора твердения и наполнителя, а также свойства материалов приведены в табл.4.

Результаты сравнительных испытаний подтвердили преимущества заявляемого решения над известным в части повышения адгезионных свойств, водостойкости, скорости набора прочности на ранних стадиях твердения, гидроизоляционных свойств, морозостойкости.

Таблица 1

№ п/п	Вид шлаков	Содержание основных оксидов				
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
1	Доменный гранули- рованный	30,0–40,0	6,0–18,0	0,1–5,0	31,0–47,0	2,0–12,0
2	Ваграночный	30,0–60,0	1,0–10,0	3,0–10,0	3,5–35,2	1,0–6,0
3	Сталеплавильный	8,0–25,0	1,0–5,0	12,0–30,0	25,0–55,0	1,5–17,0
4	Силикомарганцевый	40,0–45,0	5,0–16,0		15,0–25,0	1,5–3,0

Продолжение табл. 1

№ п/п	Вид шлаков	Содержание основных оксидов			
		MnO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Доменный гранули- рованный	0,1–1,5	0,01–1,1	Остальное	До 8,0
2	Ваграночный	2,0–12,0			
3	Сталеплавильный	4,0–10,0			
4	Силикомарганцевый	10,0–18,0			

Таблица 2

№ сос- тава	Молярные отношения окси- дов реакционной смеси	Вид материала, со- державшего силикат амфотерного метал- ла	Вид матери- ала, содер- жащего свободный кремнезем в составе ре- акционной смеси	Состав минеральной клеевой компози- ции, мас. %		
				реак- цион- ная смесь	акти- виза- тор	напол- ни- тель
По прототипу						
1	(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/SiO <sub>2</sub> – 0,268 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,592 H <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O) – 14,9 (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,96	Обожженный при 750°С каолин	–	70,0	14,0	16,0
По заявляемому решению						
2	(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/SiO <sub>2</sub> – 0,1 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4,5 H <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O) – 10,0 (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,8	Обожженный при 750°С каолин	Вибромоло- тый кварце- вый песок	25,4	37,3	37,3
3	– “ –	– “ –	Пыль элект- рофильтров кристалличе- ского крем- ния	85,4	5,5	9,1
4	(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/SiO <sub>2</sub> – 0,1 SiO <sub>2</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – 4,5 H <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O) – 10,0 (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – 0,8	Бокситовый шлам	– “ –	55,4	21,4	23,2
5	(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/SiO <sub>2</sub> – 0,2 SiO <sub>2</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – 10,0 H <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O) – 25,0 (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) – 1,2	– “ –	– “ –	55,4	21,4	23,2
6	– “ –	Смесь бокситового шлама и обожжен- ного каолина, соот- ветственно (50:50)	– “ –	85,4	5,5	9,1
7	(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/SiO <sub>2</sub> – 0,15 SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 7,25 H <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O) – 17,5 (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,0	Природный каолин	– “ –	25,4	37,3	37,3
8	– “ –	Обожженный бен- тонит	– “ –	55,4	21,4	23,2

По заявляемому решению						
9	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 - 0,1$ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 4,5$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} - 10,0$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,8$	Обожженный као- лин	Вибромоло- тый кварце- вый песок	55,4	21,4	23,2
10	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 - 0,15$ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 7,25$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} - 17,50$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,0$	Обожженный као- лин	Пыль элект- рофильтров производст- ва кристал- лического кремния	25,4	37,3	37,3
11	$\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 - 0,2$ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 10,0$ $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} - 25,0$ $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,2$	---	---	85,4	5,5	9,1

Т а б л и ц а 3

№ состава	Предел прочности при сжатии, МПа, после твердения, сут.		K <sub>p</sub> после 3-х сут. твердения	Адгезионная прочность, МПа	Водонепроницаемость, МПа	Морозостойкость, цикл.
	1	28				
По прототипу						
1	25,0	70,0	0,8	4,5	0,4	150
2*	50,0	100,0	1,2	10,5	1,0	500
3	55,0	102,5	1,25	11,0	1,2	500
4	40,0	90,0	1,01	11,5	0,8	400
5	30,0	80,0	0,95	8,0	0,6	300
6	45,0	92,5	1,0	0,95	0,8	400
7	48,2	94,5	1,1	12,0	1,0	450
8	30,0	82,5	0,94	0,9	0,6	300
9	60,0	110,0	1,25	11,0	1,6	500
10	60,0	115,0	1,2	15,0	1,4	600
11	40,0	98,4	0,98	10,0	1,0	400

\* Составы с 2 по 11 – по заявляемому решению

Таблица 4

№ со- става	Вид активизато- ра твердения	Вид наполни- теля	Предел прочно- сти при сжатии. МПа, после твердения, сут.		К <sub>р</sub> по- сле 3-х суток тверде- ния	Водо- непроницае- мость, МПа	Моро- зостой- кость, цикл.	Адгези- онная проч- ность, МПа
			1	28				
По прототипу								
1	Доменный гран- шлак	Обожженный каолин	25,0	70,0	0,8	0,4	150	4,5
По заявляемому решению								
2	Мартеновский шлак	-"	55,0	90,0	1,0	0,8	550	8,5
3	Мартеновский шлак	CaCO <sub>3</sub>	56,0	85,0	1,0	0,8	500	9,0
4	Силикомарганце- вый шлак	MgCO <sub>3</sub>	45,0	92,4	1,02	0,185	450	10,0
5	Ваграночный шлак	Древесная мука	30,0	78,5	0,92	0,6	300	8,0
6	Ваграночный шлак	Обожженный каолин	40,0	98,5	1,1	0,9	450	0,98
7	Мартеновский шлак	MgCO <sub>3</sub>	60,0	100,0	1,2	1,2	550	12,0
8	Мартеновский шлак	Древесная мука	40,0	85,2	1,0	0,8	350	8,0
9	Силикомарганце- вый шлак	Обожженный каолин	35,0	82,4	0,95	0,8	350	8,5
10	Силикомарганце- вый шлак	CaCO <sub>3</sub>	40,0	85,0	1,0	1,0	400	9,5