Механизмы воздействия нано- и механомодификации премиксов с функциональными добавками на свойства вяжущих веществ и ССС на их основе

Кузьмина Вера Павловна, к.т.н., генеральный директор ООО «Колорит-Механохимия» // kuzminavp@yandex.ru

В докладе рассмотрены способы формирования строительных конгломератов многоуровневого строения: макро-, микро-, нано- с использованием нанодобавок различного типа, изготовленных по технологиям:

1) «снизу - вверх»; 2) сверху – вниз»;
3) через совместное разрушение нанодобавок 1 и 2 типа (синергия);
4) «золь-гель» при получении бетона. При этом нанодобавки вводятся через матрицу – воду, которая есть везде только в разных количествах и форме.

1) Первый тип процессов формирования наноструктур «снизу - вверх»: связан со сборкой наносистем (нанокластеры, пленки, функциональные группы) из атомов и молекул преимущественно на поверхности носителей (в том числе, и на наноматрицах).

Первый тип реакций формирования строительного конгломерата многоуровневого строения (макро-, микро-, нано-):

Патент РФ № 2307809. ООО «Органикс-Кварц»

Сухая строительная смесь (пример 1), включающая вяжущее, шунгитовый песок III разновидности, модифицирующую добавку, отличающаяся тем, что она содержит в качестве вяжущего сульфат кальция полуводный α- или β-формы, в качестве модифицирующей добавки винную кислоту, метилцеллюлозу и эфир крахмала и дополнительно известь гидратную пушонку при следующем соотношении компонентов:

Наименование компонентов смеси	мас.%:
указанный сульфат кальция	38-58

указанный шунгитовый песок	40-60
известь гидратная пушонка	2-4
модифицирующая добавка, в том числе: • метилцеллюлоза 0,10-0,12 • эфир крахмала 0,10-0,20 • винная кислота 0,03-0,05	0,23-0,37

Пример 2. Смесь по примеру 1, отличающаяся тем, что она содержит указанный шунгитовый песок фракции от 0,2 до 3 мм.

Патент РФ № 2355656. ООО "Научно-Технический Центр прикладных нанотехнологий" (RU)

Бетонная смесь, включающая цемент, наполнитель, базальтовое волокно и воду, отличающаяся тем, что в качестве базальтового волокна смесь содержит волокно диаметром 8-10 мкм и длиной 100-500 мкм, модифицированное веществом, выбранным из группы, включающей полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа, имеющие межслоевое расстояние 0,34-0,36 нм, средний размер частиц 60-200 нм и насыпную плотность 0,6-0,8 г/см3, и многослойные углеродные нанотрубки, имеющие межслоевое расстояние 0,34-0,36 нм, взятым в количестве 0,0001-0,005, и многослойные углеродные нанотрубки, взятым в количестве 0,0001-0,005 мас.ч. на одну массовую часть базальтового волокна, причем в качестве наполнителя смесь содержит наполнитель, выбранный из группы, включающей смесь гравия с песком и смесь гравия с алюмосиликатными микросферами, и дополнительно смесь содержит полинафталинметиленсульфонат натрия в качестве пластификатора при следующем соотношении компонентов, мас.%:

Цемент 24-48 / Наполнитель 30-60 / Модифицированное нанодобавкой базальтовое волокно 2-6 / Пластификатор 0,9-1,1

2) Второй тип процессов формирования наноструктур «сверху - вниз»: включает приемы воздействия на макрообъекты с постепенным их разделением вплоть до наночастиц: механическое разрушение, механохимические методы, лазерные нанотехнологии и др.

Первый базисный аспект: при разработке нанотехнологии создают базовые основы, которые позволяют применять их для получения целой группы наноматериалов различного функционального назначения.

Второй базисный аспект: при разработке и получении материалов с заданными характеристиками имеют цель получить продукт с характеристиками, соответствующими характеристикам исходных компонентов.

Второй тип реакций формирования строительного конгломерата многоуровневого строения (макро-, микро-, нано-):

Патент РФ 2212384 Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет.

«СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО».

Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет.

Производство гипсового вяжущего – α-модификации с предварительной механохимической обработкой гипсового камня на бегунах тонкого помола с введением 0,2 % янтарной или щавелевой кислоты до получения фракции 0-0,63 мм → в автоклав на 4 часа при давлении до 3 атм. и T=160°C→ сушка в течение 4 ч с постепенным снижением температуры со 160 до 50°C. Высушенное вяжущее измельчают на бегунах тонкого помола до полного прохождения через сито 02. Полученное вяжущее $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$. стабильно и характеризуется водопотребностью 36% и Rсж. в сухом состоянии 40 МПа. Рост кристаллов – α-полугидрата сульфата кальция начинается именно на дефектах кристаллической структуры исходного компонента, созданных в процессе механоактивации.

Целесообразно выполнить завершающую стадию совместной механоактивации части рецептурного гипса с нанодобавкой гидрофуллерена.

Таблица 1

Вид подготовки Гипсового сырья	Водопотребность, %	Предел прочности при сжатии, МПа	
		в 2 часа	в сухом сост.
Без введения добавки ПАВ и без обработки на бегунах	48	10,18	21,15
С введением добавки ПАВ без обработки на бегунах	40	16,71	32,17
С введением добавки ПАВ и с обработкой на бегунах	36	19,04	41,83

3) Третий тип реакций. Формирование наноструктур в процессе совместного измельчения и механоактивации нанодобавок первого типа «снизу-вверх» и второго типа «сверху вниз»:

- Синергия означает совместное и однородное функционирование элементов двух систем.
- Это проникновение наноструктуры «Снизу-вверх» в дефекты структуры «Сверху вниз» при совместном разрушении.

При механоактивации целесообразно ввести в смесь «FREM NANOGIPS» по ТУ 5745-005-78356600-09. Это даст снижение водогипсового отношения и повышение в 3-6 раз прочностных характеристик получаемых гипсовых изделий и материалов, при дополнительных положительных эффектах: регулирование сроков схватывания, снижение водопоглощения, деформационных усадок, трещиноватости, повышение водостойкости, поверхностной твердости и адгезии к различным другим материалам.

Для нано- и механомодификации премиксов с функциональными добавками осуществляется постадийный помол с механоактивацией в виброцентробежной мельнице планетарного типа.

На первом этапе осуществляется механоактивация самих функциональных добавок на микронном уровне.

На втором этапе механоактивации происходит совместное разрушение и механоактивация основы (вяжущих, заполнителей или наполнителей) и предварительно механоактивированных микронизированных функциональных добавок, смешанных с нанодобавками.

Процесс осуществляется в виброцентробежных (планетарных) мельницах при высоких угловых скоростях и точечном давлении и температуре.

Третий тип реакций формирования строительного конгломерата многоуровневого строения (макро-, микро-, нано-):

«НОУ-ХАУ» СМЕШАННЫЕ ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ С МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫМИ ПРЕМИКСАМИ, в том числе цветными:

1. 1:1,25 = гипс высокопрочный: молотый гранулированный шлак.
2. Механоактивированный премикс:

- Микрокремнезем - 0,1-30,0
- Пластификатор - 0,5-3,0
- Доломитовая или известняковая мука - 40,0-92,0
- Водорастворимый эфир целлюлозы - 0,1-3,0 / суперпластификатор 0,5-2,0 / редисперсионный порошок 0,3-24 / нанодобавка 0,0001-0,0005
- Пигмент до 5% от массы вяжущего вещества.

Достигнута оптимизация структуры контактной зоны между искусственным камнем и заполнителем.

Получен строительный конгломерат многоуровневого строения с фотодинамической самостерилизацией композиции и повышенной устойчивостью изделий к биологической и химической коррозии за счёт применения нанокомпозитной некорродирующей арматуры с высокими физико-механическими свойствами.

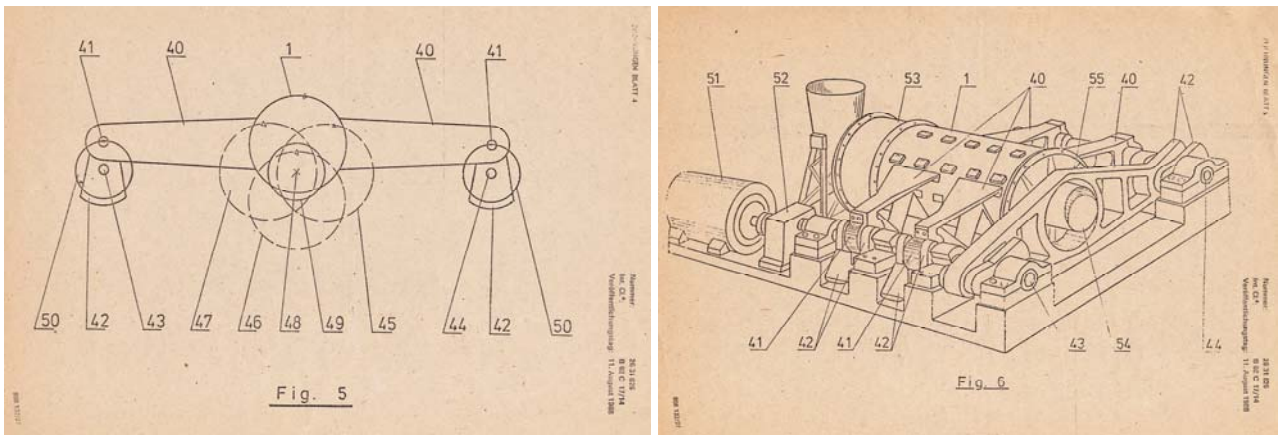

Рис. 1-2. Патент ФРГ (11) DE 2631826 C2 //B 02 C 17/14 b B 02c 17/08 fig.5 и 6 патента

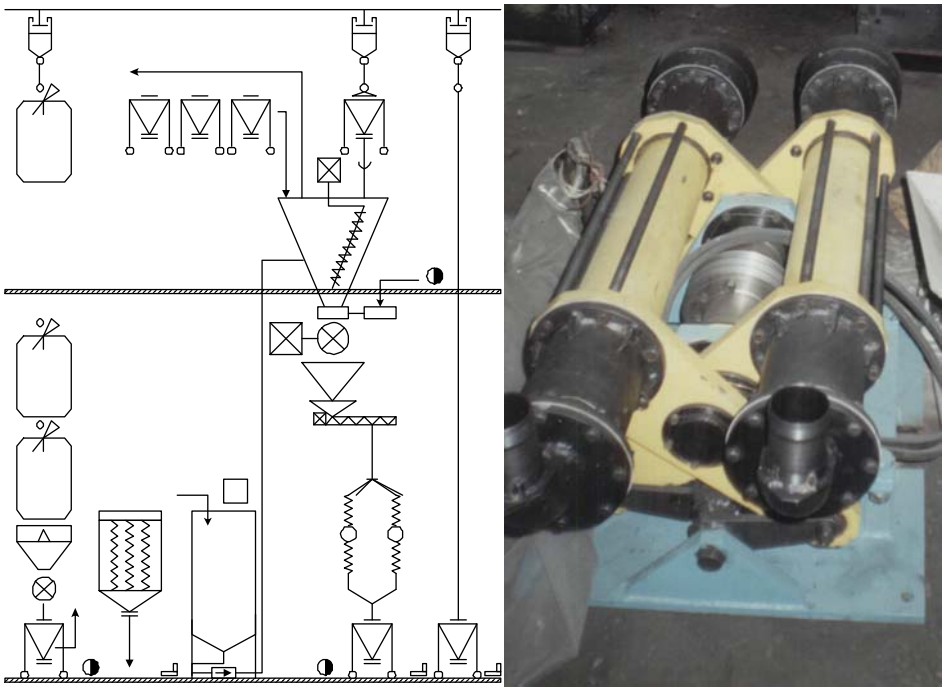

Рис. 3-4 Аппаратурная схема помольного модуля для получения механоактивированных премиксов для гипсовых смесей всех типов. Производительность по планетарной мельнице непрерывного действия 1,0 т/ч

4) Четвёртый тип реакций. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР типа «ЗОЛЬ - ГЕЛЬ»:

В работе Лукутцовой Н.П., Лукашова С.В., Матвеевой Е.Г. (БГИТА, г. Брянск, РФ) проводились исследования по получению золя кремниевой кислоты.

Пример 1. Синтезирование добавки – золя кремниевой кислоты проводили химическим поликонденсационным методом. Золь кремниевой кислоты представляет собой некристаллическую конденсационную нанодисперсную структуру из метастабильных растворов. Он

характеризуется агрегативной неустойчивостью при изменении температуры, что приводит к образованию гидрогелей, а затем ксерогелей.

$$nCa(OH)_2 + SiO_2 \rightarrow nCa \cdot SiO_2 \cdot pH_2O + (n\text{-}p)H_2O \ (0)$$

где: n - 0,81-1,3; p = 0,6-0,9

Таким образом, в структуре бетона происходит заполнение пор частицами геля и продуктами его взаимодействия. Из чего следует, что использование нанодобавок значительно повышает прочность и другие характеристики бетонной смеси и бетона.

Пример 2. Золь кремниевой кислоты получали методом титрования слабо разбавленного раствора силиката натрия уксусной кислотой до pH=4,3. Полученная добавка представляет собой прозрачную жидкость с плотностью ρ=1018 кг/м^3 и содержанием частиц нанокремнезема 0,23%. Процесс синтеза добавки описывается следующим уравнением реакции:

$$\mathbf{Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O + CH_3COOH \rightarrow 2CH_3COONa + H_2SiO_3\ ,\ (1)}$$

Химическая формула золя кремниевой кислоты приведена ниже.

$$\mathbf{\{m[H_2SiO_3]\cdot n\cdot H+ \cdot(n\text{-}x)CH_3COO\text{-}\}x+\cdot xCH_3COO\text{-}.\ (2)}$$

Известно, что молекулярная масса свежевыделенной кремниевой кислоты около 100 у. е. Через несколько дней молекулярная масса кислоты достигнет 1000 у.е. и более. Это объясняется чрезвычайной легкостью самоконденсации кислоты, сопровождающейся выделением воды. При этом агломерации частиц кремнезема не происходит.

Четвёртый тип реакций формирования строительного конгломерата многоуровневого строения (макро-, микро-, нано-):

Наиболее простым и эффективным способом улучшения физико-химических свойств бетонов является использование различного рода добавок, введение которых приводит к образованию дополнительных продуктов гидратации, уплотняющих структуру цементного камня. Комплексные добавки улучшают свойства не только за счет уменьшения

количества воды затворения, но и за счет изменения структуры цементного камня.

В работе Лукутцовой Н.П., Лукашова С.В., Матвеевой Е.Г. (БГИТА, г. Брянск, РФ) проводились исследования структуры мелкозернистого бетона (МЗБ), модифицированного нанодобавкой – золем кремниевой кислоты.

Золь, как добавка в бетон, использовался для создания дополнительного структурного элемента в бетонной смеси. Этот элемент представляет собой наночастицу оксида кремния, который со временем в результате реакции с $Ca(OH)_2$ переходит в гидросиликат кальция, что приводит к сокращению объема пор.

Для исследований использовали золь кремниевой кислоты в возрасте трех суток. Добавку вводили в количестве 10% с маточным раствором. Регулирование подвижности бетонной смеси осуществляли суперпластификатором С-3 в количестве 1%.

Побочным продуктом получения золя кремниевой кислоты является ацетат натрия, входящий в маточный раствор. При **взаимодействии гидрооксида кальция с ацетатом натрия** образуется ацетат кальция (3). Ацетаты кальция и другие кальциевые соли относятся к группе добавок, вступающих с вяжущими веществами в реакции присоединения с образованием трудно растворимых смешанных солей – гидратов. Взаимодействие гидрооксида кальция с ацетатом натрия протекает по реакции:

$$\mathbf{Ca(OH)_2 + 2CH_3COONa \rightarrow (CH_3COO)_2Ca \downarrow +2NaOH \ (3).}$$

Взаимодействие трехкальциевого силиката с ацетатом кальция происходит по реакции:

$$\mathbf{3CaO{\cdot}SiO_2 + Ca(CH_3COO)_2 + 10\ H_2O \rightarrow 3\ CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}Ca(HCO_3)2{\cdot}10H_2O \ (4).}$$

В минерале алит пятый кислород (ион кислорода O^{2-}) связан донорно-акцепторной связью с атомом кремния. Поэтому в структуре алита присутствует ионная связь между $[Ca_2SiO_5]_2$- и Ca^{2+}. При взаимодействии

алита с ацетатом кальция и последующей гидратацией получается полимерная смешанная гидратированная соль (4), образование которой облегчается за счет перехода кислорода, связанного донорно-акцепторной связью, в устойчивое состояние, т.е. связь с ионом кальция.

Взаимодействие двухкальциевого силиката с ацетатом кальция протекает по реакции:

$$\mathbf{2CaO{\cdot}SiO_2 + Ca(CH_3COO)_2 + 10H_2O \rightarrow 2\ CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}Ca(CH_3COO)_2{\cdot}10H_2O\ (5).}$$

Двухкальциевый силикат имеет законченную прочную структуру, в связи с чем его гидратация наступает на более поздних сроках. При его взаимодействии с ацетатом кальция также образуется полимерная смешанная гидратированная соль – гидроацетосиликат кальция, твердение и кристаллизация которой протекают легче ввиду образования каркаса из частиц со связью [—Ca—O—].

Взаимодействие трехкальциевого алюмината с ацетатом кальция также приводит к образованию трудно растворимой гидратированной соли:

$$\mathbf{3CaO{\cdot}Al_2O_3 + Ca(CH_3COO)_2 + 10\ H_2O \rightarrow 3\ CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Ca(CH_3COO)_2{\cdot}10H_2O\ (6),}$$

При взаимодействии трехкальциевого алюмината с ацетатом кальция, который выступает инициатором кристаллизации, наступает образование гидроацетоалюминатов кальция.

Взаимодействие четырехкальциевого алюмоферрита с ацетатом кальция описывается следующей реакцией:

$$\mathbf{4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3 + Ca(CH_3COO)_2 + 10H_2O \rightarrow 4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}Ca(CH_3COO)_2{\cdot}10H_2O\ (7),}$$

В начальный период гидратации скорость кристаллизации гидроацетоалюминатов и гидроацетосиликатов кальция выше скорости образования эттрингита. Игольчатые кристаллы этих образований оказывают микроармирующее действие на цементный камень, повышая его плотность.

Золь кремниевой кислоты в сочетании с образующимися гидроацетоалюминатами кальция принимает непосредственное участие в формировании наноструктуры цементного камня, кольматируя поры и повышая непроницаемость бетона, ввиду высокой микропористости цементного камня, а также приводит к образованию первичного каркаса, что обеспечивает кинетику набора прочности цементного камня на ранних сроках твердения.

Наночастицы кремнезема непосредственно участвуют в коагуляционно-кристаллизационном процессе формирования структуры цементного камня.

Постепенное образование эттрингита дополнительно микроармирует структуру цементного камня.

Низкоосновные гидросиликаты кальция отличаются равномерной субмикрокристаллической структурой, что также способствует повышению прочности. В возрасте 14 суток в образцах с нанодобавкой исключается перекристаллизация эттрингита в моногидросульфоалюминат ввиду дефицита C_3A в системе, обусловленного связыванием его в гидроацетоалюминаты кальция.

Использование суперпластификатора С-3 позволяет увеличить прочность образцов мелкозернистого бетона (МЗБ) на 27 % по сравнению с рядовым бетоном, в то время как комплексное использование нанодисперсных добавок и пластификатора приводит к увеличению прочности в 2 раза.

Патент РФ № 2233254 КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ / ЗАО "АСТРИН« СПб, НИЦ 26 ЦНИ института Мин.обороны РФ

Строительный конгломерат многоуровневого строения получен при затворении строительной смеси коллоидной системой вода–углеродные нанотрубки и/или астралены.

Углеродные кластеры фуллероидного типа - 0,0001 - 2,0.

- полидисперсные углеродные нанотрубки.

- полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры с межслоевым расстоянием 0,34-0,36 нм и размером частиц 60-200 нм.
- смесь полидисперсных углеродных нанотрубок и фуллерена С 60.
- Mg-Fe нанотрубки.

Углеродные кластеры вводятся с водой затворения или на базальтовой фибре.

При введении углеродных кластеров на базальтовой фибре механизм формирования строительного конгломерата многоуровневого строения идёт по первому типу реакций, при введении с водой затворения – по четвёртому типу реакций.

Характеристика синтезированных Mg-Fe-нанотрубок

Обра-зец	Размер нанотрубок			Оптические константы			$V_{эл.яч.}$, Å
	Длина, мкм	Диаметр, нм		Ng	Np	Ng-Np	
		наружный	внутренний				
1	1-20	20-25	4	1.547	1.542	0.005	714.8
2	1-15	20-30	4-5	1.560	1.554	0.006	не опр.
3	1-10	25-35	5	1.575	1.566	0.009	717.1
4	0.5-5	30-50	5-6	1.590	1.581	0.009	719.4

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Состав композиций и физико-механические показатели

Пример	1	2к	3	4	5	6к	7	8к	9	10к	11	12к
I. Состав композиции (% масс)												
1. Минеральное вяжущее:												
цемент	77	77	77	77	68	68	-	-	50	50	-	-
известь	-	-	-	-		-	-	-	20	20	33	33
гипс	-	-	-	-		-	40	40	-	-	-	-
2. Углеродные кластеры:												
нанотрубки	0,002	-	-	0,00008	0,002	-	0,002	-	-	-	-	-
фуллерены	-	-	-	0,00002	-	-	-	-	-	-	-	-
полиэдральные многослойные наноструктуры	-	-	0,02	-	-	-	-	-	0,02	-	0,02	-
3. Вода	22,998	23	22,98	22,9999	31,998	32	59,998	60	29,98	30	66,98	67
4. Технологические добавки (масс. ч. на 100 ч. минерального вяжущего)	120	120	120	120	252	252	-	-	100	100	233	233
II. Прочностные показатели (МПа):												
прочность на сжатие	69	53	67	62	70	51	19	10	22	12	1,5	1,2
прочность на растяжение при изгибе	7,5	5,3	7,1	6,9	10,2	10	7	4,5	2,3	1	0,15	0,1

Фотокатализ и самоочищение поверхности за счёт введения нанодиоксида титана Nano Yo. Создание самоочищающихся гипсовых фасадных штукатурок. ttp://www.asia.ru/ru/ProductInfo/922313.html

Этот процесс происходит за счёт снижения угла смачиваемости поверхности наномодифицированного искусственного камня с 80 до 0 градусов. При этом поверхность фасада становится гидрофильной, т.е. вместо образования капель, вода равномерно по ней растекается. Гидрофильность поверхности фасада сохраняется до двух дней, а затем угол смачиваемости начинает постепенно увеличиваться до 80 градусов. Поверхность становится водоотталкивающей, а накопившаяся за это время вода скатывается с нее, увлекая за собой частички грязи.

ВЫВОДЫ:

1. Анализ патентной ситуации выявил потребность строительного комплекса в высококачественных вяжущих: цементе, извести, гипсе с новыми функциональными свойствами.
2. Разработаны новые инновационные нанотехнологии получения строительных конгломератов многоуровневого строения с применением механоактивации и наномодификации добавками четырёх типов формирования структуры:

- «снизу - вверх»,
- «сверху - вниз»,
- «синергия» 1 и 2 типа реакций через совместное разрушение,
- «золь-гель» (через матрицу – воду, которая есть везде только в разных количествах и форме).

3. Разработки прежних лет по созданию композиционных и смешанных вяжущих с гипсом получили новое развитие за счёт применения механоактивированных премиксов с функциональными добавками нового поколения.
4. Разработки ждут своих покупателей и промышленного внедрения.