Механизмы воздействия нанодобавок на свойства вяжущих веществ и ССС на их основе

Кузьмина В.П., к.т.н.,

Генеральный директор

ООО «Колорит-Механохимия»,

Москва

kuzminavp@yandex.ru

Формирование строительных конгломератов многоуровневой структуры (макро-, микро-, нано-) при введении нанодобавок четырёх типов

Четыре основные группы технологий получения нанодобавок:

1) «снизу - вверх»,

2) «сверху - вниз»,

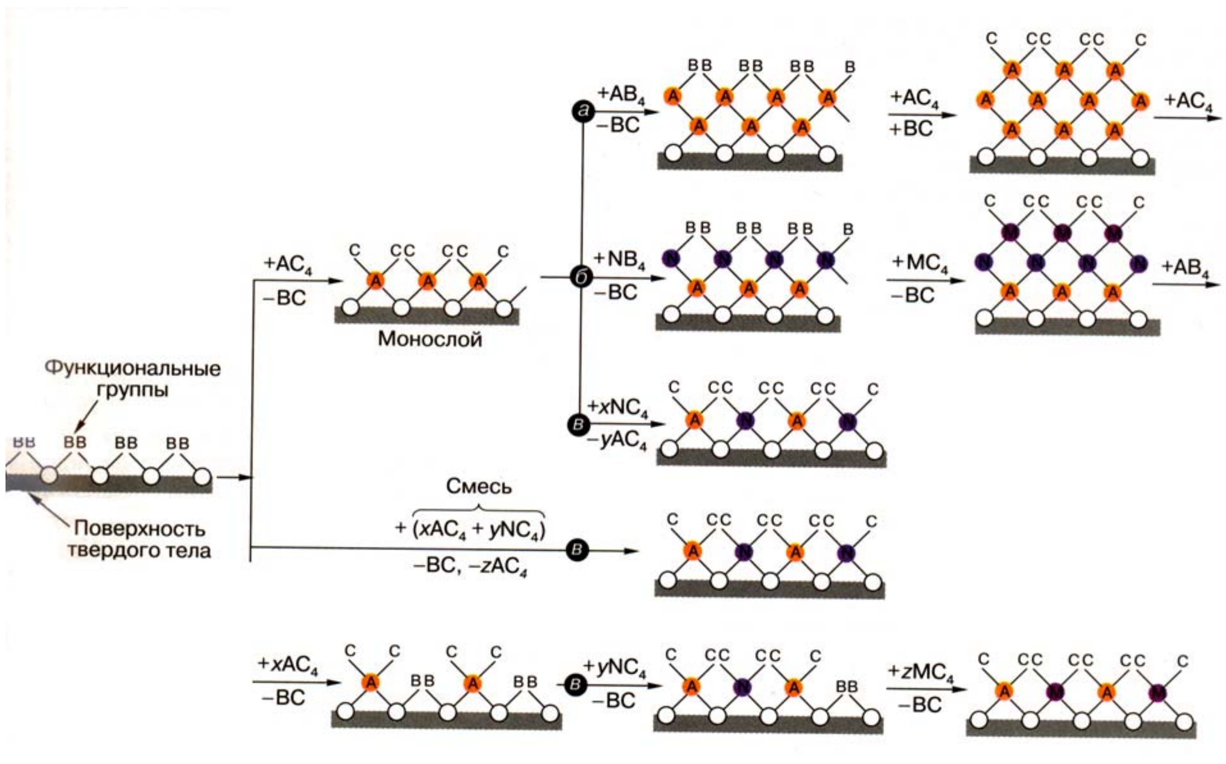
3) «синергия» 1 и 2 типа через совместное разрушение,

4) «золь-гель» через матрицу – воду, которая есть везде только в разных количествах и форме.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРОИТЕЛЬНОГО КОНГЛОМЕРАТА МНОГОУРОВНЕВОГО СТРОЕНИЯ С ДОБАВКАМИ НАНОСТРУКТУР первого типа «СНИЗУ-ВВЕРХ»

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)

Схема процесса химической сборки наноструктур на поверхности твердого тела методом МН



Патент РФ № 2307809

СУХАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ СМЕСЬ

ООО «Органикс-Кварц»

1. Сухая строительная смесь, 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, мас.%:

•указанный сульфат кальция	38-58
•указанный шунгитовый песок	40-60
•известь гидратная пушонка	2-4
•модифицирующая добавка	0,23-0,37
• в том числе:	
•метилцеллюлоза	0,10-0,12
•эфир крахмала	0,1-0,2
•винная кислота	0,03-0,05

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

Патент РФ № 2355656. БЕТОННАЯ СМЕСЬ
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 / Наполнитель30-60 / Модифицированное базальтовое волокно 2-6 / Пластификатор 0,9-1,1

ФОРМИРОВАНИЕ СТРОИТЕЛЬНОГО КОНГЛОМЕРАТА МНОГОУРОВНЕВОГО СТРОЕНИЯ С ДОБАВКАМИ НАНОСТРУКТУР второго типа «СВЕРХУ-ВНИЗ»

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.

Патент РФ 2212384 «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 Т=160°С→ сушка в течение 4 ч с постепенным снижением температуры со 160 до 50°С. Высушенное вяжущее измельчается на бегунах тонкого помола до полного прохождения через сито 02. Получаемое вяжущее $CaSO_4 0,5H_2O$. 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.

Патент РФ 2212384 «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО»

Таблица 1

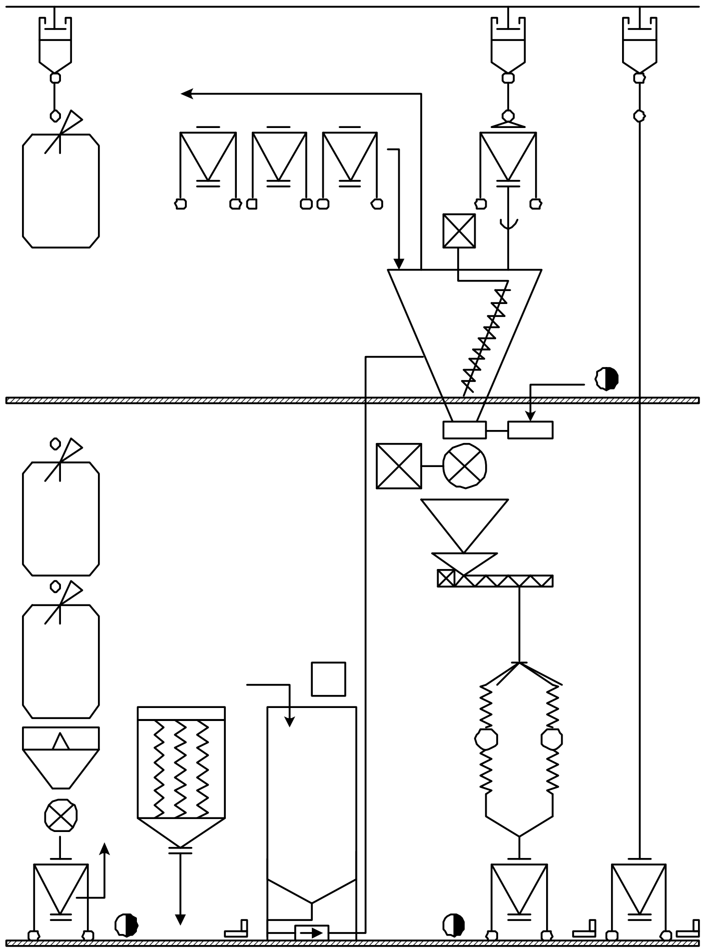
Вид подготовки Гипсового сырья	Водопотребность, %	Предел прочности при сжатии, МПа	
		в 2 часа	в сухом сост.
Без введения добавки ПАВ и без обработки на бегунах	48	10,18	21,15
С введением добавки ПАВ без обработки на бегунах	40	16,71	32,17
С введением добавки ПАВ и с обработкой на бегунах	36	19,04	41,83

ФОРМИРОВАНИЕ СТРОИТЕЛЬНОГО КОНГЛОМЕРАТА МНОГОУРОВНЕВОГО СТРОЕНИЯ с включением механоактивированных премиксов с НАНОДОБАВКАМИ третьего типа «Синергия», при совместном сочетании систем «Снизу-вверх» плюс «Сверху вниз»

Третий тип процессов формирования структуры конгломерата способом введения механоактивированных премиксов, содержащих наноструктуру «Синергия»:

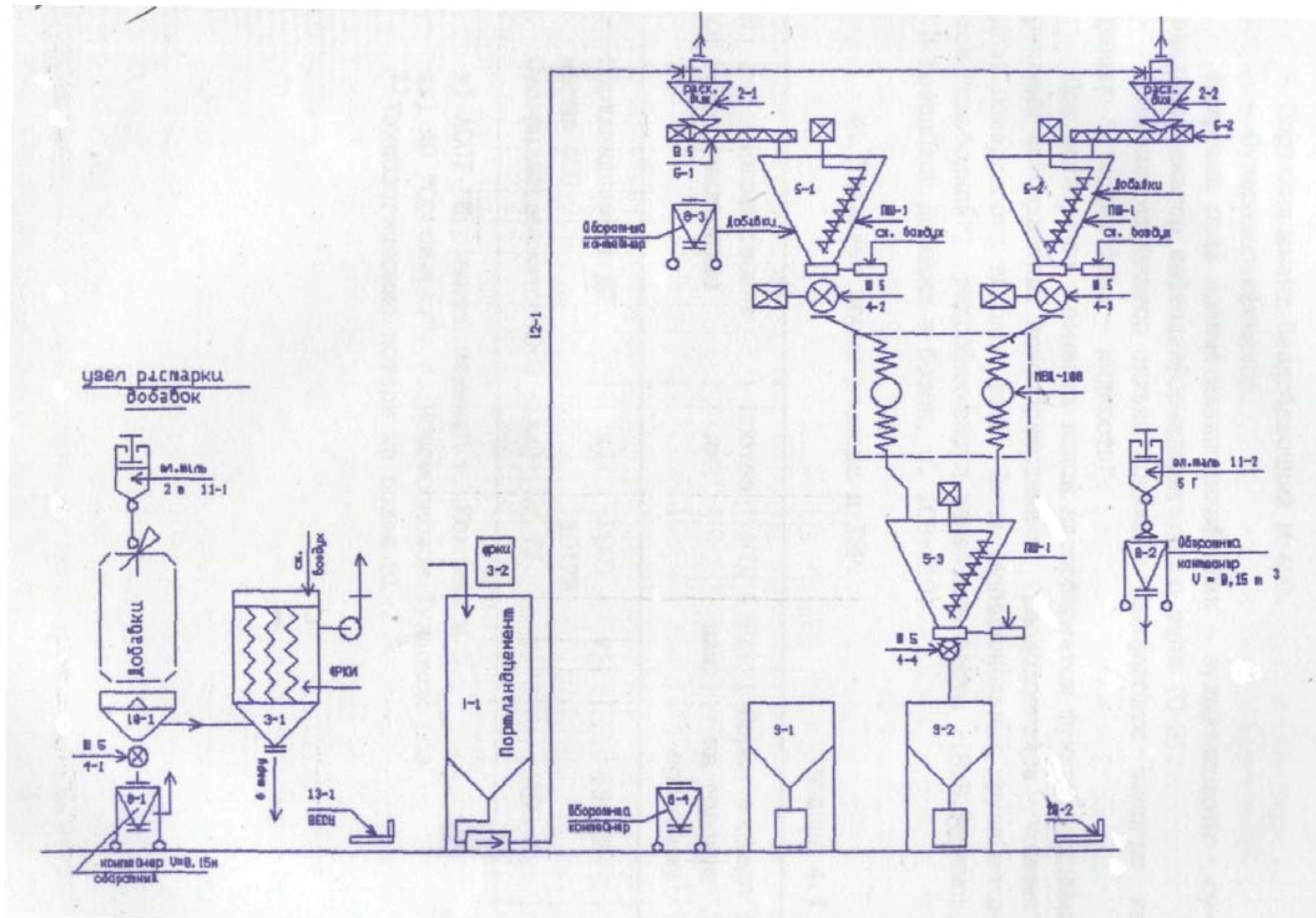
- Синергия означает совместное и однородное функционирование элементов двух систем.
- Это проникновение наноструктуры «Сверху вниз» в дефекты структуры «Снизу-вверх» при совместном разрушении.

АППАРАТУРНАЯ СХЕМА ЭЛЕМЕНТАРНОГО ПОМОЛЬНОГО МОДУЛЯ ДЛЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ и НАНОМОДИФИКАЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК-ПРЕМИКСОВ



Механоактивация премикса

АППАРАТУРНАЯ СХЕМА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ и НАНОМОДИФИКАЦИИ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ-ПРЕМИКСА



«НОУ-ХАУ» в развитие патента РФ 2182137 Кузьмина В.П.

СУХАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ СМЕСЬ И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

Вяжущее, песок, механоактивированный премикс, приготовленный из части рецептурного вяжущего, механоактивированных суперпластификатора и/или функциональных добавок.

Изобретение относится к составу строительных растворов, бетона, искусственных камней или аналогичных материалов, содержащих неорганические вяжущие или реакционный продукт из неорганических или из органических вяжущих, а конкретно касается сухой строительной смеси и способа ее получения.

Наномодификация гипсовых вяжущих

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.

Патент РФ 2204540 – ООО «ВЕФТ»

- 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
- Редисперсионный порошок в виде сополимеров поливинилацетата или акрилата - 0,3-24,0
- а заполнитель включает, мас. %: песок кварцевый 99,9-85,0 с модулем крупности Мкр. не более 1,5 и пылевидный кварц 0,10-15,0 при следующем соотношении компонентов смеси, мас. %:
- Вяжущее - 25-35
- Заполнитель - 55-74
- Модифицированная добавка - 1,0-10,0

ФОРМИРОВАНИЕ строительных конгломератов многоуровневого строения с введением механоактивированных премиксов с НАНОДОБАВКАМИ всех типов

1. Способом введения комплексных функциональных механоактивированных добавок-премиксов с созданием базовой основы, позволяющей применять их для получения целой группы строительных конгломератов различного функционального назначения.
2. При разработке комплексных добавок-премиксов с заданными характеристиками и получении строительных конгломератов на их основе имеют цель получить продукт с характеристиками, соответствующими характеристикам исходных компонентов.

ПРЕИМУЩЕСТВА формирования строительного конгломерата многоуровневого строения из цементной ССС с нано- и механоактивированным цементным премиксом

- Создание диффузионного барьера для электромагнитного излучения строительных конгломератов многоуровневого строения на наноуровне.
- Фотокатализ на поверхности бетона, модифицированного нанодиоксидом титана;
- Модификация супер- и гиперпластификаторов с целью управления реологическими свойствами рабочих бетонных смесей с целью инициации направленной кристаллизации искусственного камня за счёт динамического дисперсного самоармирования при формировании микроуровня структуры строительных конгломератов.
- Модификация и оптимизация структуры контактной зоны между искусственным камнем и заполнителем при формировании макроуровня структуры строительного конгломерата.
- Повышение прочности конгломерата в 2-3 раза.

ПРИМУЩЕСТВА формирования строительных конгломератов многоуровневого строения из ГИПСОВЫХ ССС с НАНО- и МЕХАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ-ПРЕМИКСОМ

- **Снижение водопотребности гипсовой ССС и пористости гипсового камня.**
- **Повышение растворимости полугидрата гипса.**
- **Снижение растворимости двугидрата гипса.**
- **Улучшение гранулометрического состава образующихся при твердении кристаллов двугидрата гипса при увеличении плотности камня.**

«НОУ-ХАУ» СМЕШАННЫЕ ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ С МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫМИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫМИ 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

ПРИМУЩЕСТВА формирования строительных конгломератов многоуровневого строения из ГИПСО-ШЛАКОВЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ с НАНО- и МЕХАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКОЙ-ПРЕМИКСОМ

1. **Оптимизация структуры контактной зоны между искусственным камнем и заполнителем.**
2. **Фотодинамическая самостерилизация композиции и повышение устойчивости изделий к биологической и химической коррозии за счёт применения нанокомпозитной некорродирующей арматуры с высокими физико-механическими свойствами (Тип 2 нанодобавки).**
3. **Фотокатализ и самоочищение поверхности за счёт введения нанодиоксида титана (Тип 4 нанодобавки).**

МЕХАНИЗМ формирования строительного конгломерата многоуровневого строения из известковых ССС с нано- и механоактивированным кремнезёмистым премиксом (Тип 2 нанодобавка)

Пуццолановая реакция для механоактивированного кремнезёмистого стекла и аморфного кремнезема:

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

где: n - 0,81-1,3; p = 0,6-0,9

Или для механоактивированного алюмосиликатного стекла:

$$nCa(OH)2 + (m+2)SiO2 \cdot 2Al2O3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2Ca \cdot (SiO2\ Al2O3) \cdot pH2O + mCa \cdot SiO2 \cdot qH2O$$

где: $n = 2+m;\ p = 8;\ m = 0{,}5\text{-}0{,}8;\ q = 0{,}4\text{-}0{,}6$

ПРЕИМУЩЕСТВА формирования строительных конгломератов многоуровневого строения из композиционного вяжущего в ССС с нано- и механоактивированным премиксом

- Снижение водопотребности ССС и пористости искусственного камня Повышение растворимости минералов вяжущих веществ.
- Улучшение гранулометрического состава образующихся при твердении кристаллов новообразований при увеличении плотности камня.
- Повышение стойкости камня к электрокоррозии.

Параметры оптимизации технологии нано- и механомодификации премиксов

1. Коэффициент эффективности измельчения премикса - характеризует увеличение активности вяжущего при увеличении дисперсности ΔR / ΔS МПа/м^{2}кг$^{-1}$

2. Энерготехнологический коэффициент - характеризует удельный расход электроэнергии на повышение активности вяжущего вещества смеси в кВт·ч/т ·МПа

3. Коэффициент расхода вяжущего в ССС- $К_{2/1}$ - удельный расход вяжущего с м.а. премиксом в ССС на создание единицы бетона заданных характеристик по сравнению со свойствами вяжущего без нано- и механомодификациии премикса $К_{2/1=}$ В м.а./ В

ФОРМИРОВАНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНГЛОМЕРАТОВ МНОГОУРОВНЕВОГО СТРОЕНИЯ С МОДИФИКАЦИЕЙ РАБОЧЕЙ СМЕСИ НАНОСТРУКТУРОЙ 4-ого типа «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ»

1. При затворении строительной смеси коллоидной системой вода–углеродные нанотрубки и (или) астралены. Авторы: ЗАО "АСТРИН« СПб,
   НИЦ 26 ЦНИ института Мин.обороны РФ

2. При затворении строительной смеси коллоидной системой вода–золь кремниевой кислоты. Авторы: Лукутцова Н.П., Лукашов С.В., Матвеева Е.Г. (БГИТА, г. Брянск, РФ)

Преимущества применения нанодисперсии гидрозоля двуокиси кремния

- **Нанодисперсии гидрозоля двуокиси кремния — один из продуктов поликонденсации кремниевых кислот, к которым относятся также гидрогели, силикагели (силикаксерогели) аэросилы и др. Однако получение золей или гелей SiO2 является очень дорогостоящим процессом, что ограничивает их применение для создания строительных материалов.**
- **Применение нанодисперсии гидрозоля кремнезема, называемого коллоидный кремнезем, состоящего из воды и наночастиц аморфного кремнезема, в качестве дисперсной фазы позволяет достичь двойного эффекта: повышения пуццолановости цементов и прочности цементного камня. Размер частиц золя может, быть в пределах от 1 до 100 и более нм, а их концентрация достигает 50 масс. % и выше при обеспечении устойчивости систем.**

Патент РФ № 2233254 ЗАО "АСТРИН« СПб, НИЦ 26 ЦНИ института Мин.обороны РФ

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- **Композиция для получения строительных материалов, мас. %: цемент, известь, гипс или их смеси,** и вода, отличается тем, что она дополнительно содержит углеродные кластеры фуллероидного типа с числом атомов углерода 36 и более.
- **Минеральное вяжущее - 33-77**
- **Углеродные кластеры фуллероидного типа - 0,0001 - 2,0**
- **Вода - Остальное**

Патент РФ № 2233254 ЗАО "АСТРИН", НИЦ 26 ЦНИ института Мин.Обороны РФ

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Углеродные кластеры фуллероидного типа - 0,0001 - 2,0. Углеродные кластеры вводятся с водой затворения или на базальтовой фибре.

- **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.**
- **технологические добавки(заполнители), взятые в количестве 100-250 мас. ч. на 100 мас. ч. минерального вяжущего.**

Патент РФ № 2233254

Композиция для получения строительных материалов

Характеристика синтезированных Mg-Fe-нанотрубок

Образец	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

Патент № 2233254

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

Преимущества комплексного использования механоактивированных функциональных добавок-премиксов и нанодобавок четвёртого типа «золь-гель», вводимых с водой затворения ССС

- Применение суперпластификатора С-3, а также содержание в маточном растворе побочного продукта – ацетата натрия, взаимодействующего с гидрооксидом кальция с образованием ацетата кальция, приводит к образованию труднорастворимых смешанных солей, кольматирующих поры.
- Происходит изменение формы гидратных образований, формируется более плотная их упаковка при формировании структуры микроуровня строительного конгломерата.
- Происходит ликвидации крупных пор, что способствует образованию более плотной структуры строительного конгломерата многоуровневого строения, и улучшение физико-механических характеристик. Получены образцы с пределом прочности при сжатии, в 2…2,5 раза превышающим значение предела прочности при сжатии контрольных образцов.
- Управление структурой цементного камня фибробетона.

Нано диоксид титана на водной основе в строительных смесях
для самоочищающихся поверхностей

ttp://www.asia.ru/ru/ProductInfo/922313.html

- Nano Yo Фотокатализ на поверхности искусственного камня, модифицированного нанодиоксидом титана

Происходит это за счёт снижения угла смачиваемости поверхности наномодифицированного цементного 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 материалах с новыми функциональными свойствами при снижении энергозатрат на их производство.
2. Разработаны новые способы формирования строительных конгломератов многоуровневого строения с использованием совместной механоактивации и наномодификации рабочих смесей с нанодобавками четырёх типов формирования структуры добавок:

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

ВЫВОДЫ

3. Фундаментальные разработки прежних лет по созданию композиционных вяжущих с новыми функциональными свойствами получили следующий этап развития за счёт применения наномодифицированных и механоактивированных премиксов с функциональными добавками нового поколения.

4. Разработки ждут своих покупателей и промышленного внедрения.

Приглашаю на сайт: www.nanobuild.ru

- В каждом номере интернет-журнала для вас приводятся новые разработки в области модификации вяжущих систем с помощью наномодифицирующих добавок.
- СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ! ЖЕЛАЮ УДАЧИ И ПРИБЫЛЕЙ В БИЗНЕСЕ!