

УДК 69

**«Перспективы совместного применения нанотехнологии,
механохимии и химии полимеров в строительстве»**

**«Prospects of joint application of nanotechnologies, mechanochemical
activating technologies and chemistry of polymers in construction**

Кузьмина В.П., к.т.н., Директор ООО «Колорит-Механохимия» (Москва)
Kuzmina V.P., D-r/ing, Director of Open Company " Colorit-Mehanohimia "
(Moscow)

АННОТАЦИЯ

В настоящее время в строительстве под нанотехнологией понимают использование нанодобавок и нанопримесей, то есть нанообъектов в виде специально сконструированных наночастиц, частиц наномасштаба с линейным размером менее 100 нм.

Термин «нанотехнология» произошел от слова «нанометр», или миллимикрон - единица измерения длины, равная одной миллиардной доле метра.

Отсутствие исследований безопасности применения наноструктурированных материалов в строительстве заставляет снова задать тот же вопрос, оправданно ли применение именно наноматериалов в области получения цементной продукции?

Применение нанобетонов в промышленном и гражданском строительстве повлечёт за собой изменение всех технологических приёмов и способов производства в смежных отраслях.

Перспективы применения нанохимии в строительных технологиях лежат на стыке трёх направлений развития научных исследований: нанохимии, механохимии и химии полимеров.

Нужен новый подход во всём: в технологиях, в испытаниях, в мыслительном подходе, полном кардинальном изменении строительных технологий. Кто возьмёт ответственность в решении возникших задач кроме нас самих? Иначе, мы так и останемся на уровне достигнутых успехов, заложенных в действующие ГОСТы и СНИПы, которые отражают среднестатистический уровень технических достижений в строительной индустрии.

THE SUMMARY

Now in construction it is understand under nanotechnologies using of the nan-additive and nan-impurities, that are nan-objects in the form of specially designed nan-particles, the same is nanoscale particles with the linear size less than 1 micron.

Absence of researches of safety application nan-structured materials in construction forces to ask again the same question, whether is nan-materials application justified in the field of making of cement production?

Application of new concrete in industrial and civil construction entails change of all technological receptions and ways of manufacture in allied industries.

Prospects of nan-chemistry application in building technologies lay at jointing of three directions of building technologies development: nan-chemistry, mechanochemia, mechanical activation and chemistry of polymers.

The new approach is necessary in all: in technologies, in tests, in the cogitative approach to full cardinal change of building technologies. Who will take the responsibility in the decision of the arisen problems except for ourselves? Otherwise, we shall remain at the same level of the achieved successes incorporated in operating GOSTs and SNIPs, which reflect an average level of technical achievements in the building industry.

Ключевые слова: нанотехнология, нанобетон, нанодобавка, нанопримесь, нанообъекты, наночастица, наномасштаб, безопасное применение, наноструктурированные материалы, сухие строительные смеси, механохимия, механическая активация, химия полимеров, ГОСТ, СНиП, новый подход.

Key words: Nanotechnology, nanoconcrete, nanoadditive, nanoimpurities, nan-objects, nanoparticles, nanoscale, safety application, nan-structured materials, dry mixes, mechanochemia, mechanical activation and chemistry of polymers, GOST, SNIP, new approach.

Строительный комплекс Российской Федерации будет использовать в ближайшее десятилетие бетонные и железобетонные конструкции и изделия повышенной прочности и долговечности с более широким использованием в их производстве вторичного сырья и отходов других отраслей промышленности.

Известно, что потенциальные возможности портландцемента и его разновидностей, оцениваемые по прочности цементного камня при сжатии в пределах, 150 - 200 МПа, на практике реализуются на уровне не более 50% [1].

Цементная индустрия СССР использовала тонкодисперсные наполнители не более 10% в качестве добавки к вещественному составу цемента, активные минеральные добавки вводили до 40% в случае использования доменных шлаков. Общий объем ежегодного использования добавок в цементы составлял 30 млн.т.

Разумеется, добавки не равноценны бездобавочному цементу и различаются по эффективности друг от друга. Использование одной тонны шлака с удельной поверхностью не ниже 4200 см²/г в среднем экономит

0,7-0,8 т бездобавочного цемента, а одна тонна трепела или опоки экономит полтонны бездобавочного цемента. Стоимость добавок вдвое ниже, а экономия бездобавочного цемента, в среднем, составляет 0,5-0,8 тн. [2]

В настоящее время вопрос использования добавок в вещественный состав цемента возник с новой остротой. Предлагаются новые подходы к решению задачи повышения эффективности вяжущих путем их комбинирования с высокодисперсными минеральными наполнителями с удельной поверхностью 5000 - 200000 см²/г на основе легко мелющегося сырья или готовых тонкодисперсных попутных продуктов и отходов промышленных производств.

Ограниченные возможности по ударной прочности, морозостойкости, долговечности характерны для традиционных конструкционных бетонов на плотных заполнителях. Эти факторы особенно важны при устройстве фундаментов многоэтажных жилых и общественных зданий. Строители несут убытки вследствие разрушения свай при погружении, их недобивки до проектной отметки из-за преждевременного разрушения и последующей срубке голов, необходимости погружения свай-дублеров. Суммарные годовые потери железобетона в масштабах страны превысили 0,5 млн. м³/год.

Бетонополимеры и фибробетоны достаточно изучены и являются ударопрочными бетонами, однако их производство трудно совместимо со стандартной технологией серийного производства сборного железобетона.

В регионах России, особенно в суровых климатических условиях Сибири и Крайнего Севера, дефицит и дороговизна функциональных добавок: воздухововлекающих, газообразующих, пластифицирующих и др. создают ситуацию, когда цементная продукция производится и используется в незащищенном от воздействия климатических факторов варианте.

Тридцать процентов дорожных изделий (бортовые камни, плиты мощения, сборные железобетонные дорожные плиты) в процессе эксплуатации подвергаются воздействию агрессивных сред, таких, как антигололёдные средства. Через два-три года бетонные и пескобетонные изделия выглядят, словно погрызенные и подлежат замене.

Ещё острее стоит вопрос увеличения долговечности бетонных и железобетонных конструкций на объектах химической промышленности в относительно суровых климатических условиях. На практике их долговечность, например, в Пермской области составляет 5-10 лет. Это всего лишь 20% от нормативного срока службы.

Многолетние разработки учёных [3,4] создали возможность комплексного улучшения строительно-технических характеристик обычных мелкозернистых и тяжелых бетонов на различных видах вяжущих за счёт использования функциональных химических и

минеральных демпфирующих компонентов - дисперсных добавок пониженной жесткости. Применение демпфирующих компонентов для изготовления цементной продукции позволяет повысить прочность при сжатии, изгибе и ударе, а также морозостойкость готовой продукции.

В настоящее время разработана широкая номенклатура химических добавок разного назначения и механизма действия на процессы гидратации и структурообразования при твердении бетона.

Расширение производства суперпластификаторов на разнообразной химической основе оценивается в настоящее время как одно из главных направлений технического прогресса в технологии бетонов.

Современные пластификаторы типа: С-3, ЛСТМ, 30-03, ХДСК-1, НИЛ-10,20, обладающие сильным разжижающим действием на бетонные смеси, позволяют снижать водоцементное отношение до 0,20 - 0,25 при сохранении нормальной технологической подвижности смесей.

В результате получают бетоны с прочностью на сжатие до 80 - 100 МПа и выше. Определенным ограничением для широкого применения высокопрочных бетонов на основе цементных связок с низкими В/Ц при использовании суперпластификаторов в несущих железобетонных конструкциях следует считать отсутствие данных по долговечности таких бетонов.

Свойства формируемого бетона полностью зависят от его структуры.

Структурообразование цементного камня при гидратационном твердении цемента и бетонов на их основе происходит за счёт развития полидисперсного, полиминерального искусственного конгломерата, в основе формирования которого лежит эволюция геометрической структуры. Она обусловлена увеличением объема кристаллогидратов по отношению к объему исходных цементных минералов, затворённых водой.

При твердении портландцемента и его разновидностей происходит двукратное увеличение объёма, обусловленное химическим связыванием воды с образованием пористых высокодисперсных продуктов гидратации более низкой плотности по сравнению к исходному продукту.

Структурообразование сопровождается процессом уплотнения развивающейся системы и кристаллизационным срастанием отдельных кристаллитов и флоккул поризованной гидратирующейся массы. Решение задачи повышения прочности в значительной степени сводится к структурному аспекту повышения уплотнения цементного камня, например, с помощью нанообъектов.

Термин «нано» представляется, максимально раскрученным для привлечения инвестиций и рекламирования товаров, якобы обладающих новыми необычными свойствами и повышенным качеством, с целью сбыта их по завышенным ценам. Появляются такие товары, как нанобетон, нанораствор, наностройсмеси, наноизол, наногрунтовка, наногазобетон и т.п. [1-14]

Разберёмся, какие технологические процессы в строительстве можно отнести к нанотехнологиям? В настоящее время в строительстве под нанотехнологией понимают использование нанодобавок и нанопримесей, то есть нанообъектов в виде специально сконструированных наночастиц, частиц наномасштаба с линейным размером менее 100 нм [1].

Более приемлемыми для модифицирования технологии и свойств строительных композитов оказываются наночастицы и нанопорошки, такие как, например:

- углеродные нанотрубки;
- природные фуллерены шунгит-шунгизит, шунгитовый углерод, углеродсодержащие минералы:

Шунгит - необычная углеродсодержащая порода. Её необычность - в структуре и свойствах шунгитового углерода, и характера его взаимодействия с силикатными компонентами цемента.

www.o8ode.ru/article/oleg2/6ungitnaa_voda.htm · 18 КБ;

По информации сайта <http://www.inmoment.ru/magic/healing/shungit.html> уникальные свойства камню шунгиту придают фуллерены - молекулы, состоящие из нескольких десятков атомов углерода. Единственное месторождение шунгита в России находится в Кижях.

- Серпентинитовые и магнезиальные породы: хризотил – $Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$, антигорит - $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$;
- Таурит - новый казахстанский минерал, это своего рода природный полимер кластерного типа, имеющий в своей структуре как органическую, так и минеральную части, не похожий на уже известные углеродсодержащие ископаемые минералы. В своем составе он содержит глобулярный "неграфитизируемый" углерод с метастабильной надмолекулярной структурой кремнистого или карбонатного типа. В силу произошедших с ним геологических метаморфоз он не стал ни графитом, ни алмазом. Таурит не магнитен, но электропроводен. Размеры глобул тауритового углерода составляют до 10 нм, с внутренними порами, который образует в минерале матрицу с равномерно распределенными тонкодисперсными силикатами со средним размером частиц до 10-20 мкм. ТУ 1900 РК 39646043 ТОО-003-2003.

Применение в строительной индустрии Таурита обусловлено его свойствами. Это стойкий черный природный минеральный пигмент и наполнитель в производстве различных строительных материалов в т.ч. со специально придаваемыми свойствами (черепица, кирпичи, тротуарная и фасадная плитки, краска от серого до черного цветов).

- диоксиды металлов, которые представляют собой первое поколение продуктов с использованием нанотехнологий, освоенных промышленностью [2,3].

Для цементных композитов нанообъектами первого уровня являются частицы с размером от 1 до 20 нм, и второго уровня – от 21 до 100 нм.

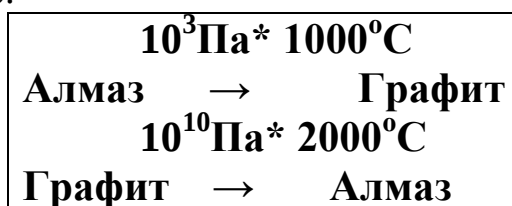
Комохов П.Г. [2] приводит принципы построения строительных наносистем включающие три способа получения материалов:

1. «Сверху-вниз» - диспергирование, измельчение, глазурирование.
2. «Сверху-вниз» - конденсационный, система «золь-гель», образование геля с частицами до 20нм через золь с атомно-молекулярными размерами частиц.
3. Применение природных фуллеренов и/или комплексных добавок на их основе с нанотрубками.

Типичным примером самоорганизации наносистемы являются, например, природные фуллерены шунгит-шунгизит в радиационно-стойком цементном бетоне и углеродные нанотрубки, обладающие уникальными свойствами. В отличие от алмаза и графита они растворимы в органических растворителях и после обработки в водной среде становятся гидратированными.

Атомы углерода имеют природную способность образовывать различные аллотропические формы, способные удовлетворить невероятные запросы органической и неорганической природы. Это известные с незапамятных времен сажа, графит и алмаз.

Различие физических свойств алмаза и графита обусловлено строением их кристаллических решеток. Графит и алмаз превращаются друг в друга по схеме:



В последние годы XX столетия синтезированы новые аллотропные соединения углерода: фуллерены, углеродные нанотрубки и нановолокна.

Последние особенно привлекают внимание, как структуры, способные произвести революционные преобразования в области применения нанообъектов в строительных технологиях.

К органическим минералам относятся углеродсодержащие соединения за исключением карбонатов и карбидов, которые причисляются к неорганическим, минералам.

Рассмотрим принцип воздействия фуллерена на цементные продукты.

Гидратированный фуллерен C_{60} НуFn прочно удерживает на своей поверхности слой ориентированных молекул воды толщиной 20 – 80 нм. Этим, а также структурирующим действием НуFn объясняется повышенная подвижность и прочность цементных растворов и бетонов.

Стоимость углеродных нанотрубок и фуллеренов очень высока, несмотря на сотые и даже тысячные доли процентов (от массы цемента)

содержания в бетоне. Так стоимость чистого фуллерена C_{60} достигает на мировом рынке 100 \$ за один грамм, а смеси C_{60} и C_{70} – 50 - 70\$. Высокая стоимость фуллеренов обусловлена не столько повышенной исходной стоимостью графита и малым выходом (10-20%) фуллеренов при его сжигании, сколько сложностью выделения и очистки фуллеренов из углеродистой сажи. По мнению специалистов, снизить стоимость фуллеренов ниже 5\$ за 1г. не удастся. Качество их при этом резко снижается, что предопределяет рациональные области их применения [1].

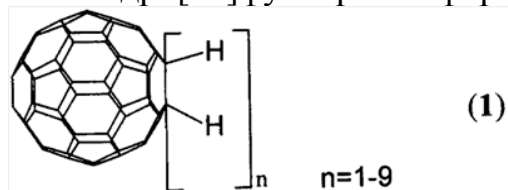
Поместить атом или химическое соединение нановещества внутрь молекулярного контейнера – идея сама по себе очень заманчивая и, конечно, не лишенная перспектив. В роли «хозяев» рассматриваются целые классы структур: цеолиты и карцеранды (carcerand, лат. carcer – темница, тюрьма). Однако среди всего этого многообразия особое место занимают эндодральные комплексы на основе фуллеренов.

Сравнительно новый способ получения открытых фуллеренов основан на так называемой «молекулярной хирургии», когда посредством серии химических реакций в углеродном остове образуется отверстие.

Исследователи из Йельского университета (США) использовали в своей работе именно такие, химически «вскрытые» фуллерены с двадцати - и шестнадцатичленными кольцами. Цель работы заключалась в анализе реакций внедрения и выхода атомов благородных газов (Ne, Ar, Kr) и малых молекул (CO, N_2).

ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И КАТАЛИЗА РАН (RU) является патентообладателем трёх патентов на изобретение «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИГИДРО[60]ФУЛЛЕРЕНОВ»: №№ 2348601, 2348602, 2348603.

Предлагаемые изобретения относятся к способу получения полигидро[60]фуллеренов формулы (I):



характеризующихся тем, что фуллерен C_{60} подвергают взаимодействию с диизобутилалюминийхлоридом ($i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$) в присутствии катализатора цирконацендихлорида (Cp_2ZrCl_2), взятыми в мольном соотношении

$C_{60}: i\text{-Bu}_2\text{AlCl}:\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2=1:(55-65):(0.15-0.25)$, предпочтительно 1:60:0.20, в атмосфере аргона в отсутствие света при температуре 60-100°C и атмосферном давлении в среде толуола в течение 1-5 часов, с последующим гидролизом реакционной массы. Применение данного способа позволяет получать полигидро[60]фуллерены с общим выходом после гидролиза реакционной массы 77-91%.

Закрытое Акционерное Общество "АСТРИН", Научно-исследовательский центр 26 Центрального научно-исследовательского

института Министерства Обороны РФ является патентообладателем технологии «КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ», заявка № 2000127644.

Композиция для получения строительных материалов на основе минерального вяжущего, включает минеральное вяжущее, выбранное из группы: цемент, известь, гипс или их смеси, и воду, и отличается тем, что она дополнительно содержит углеродные кластеры фуллероидного типа с числом атомов углерода 36 и более, при следующем соотношении компонентов в композиции, мас. %:

Минеральное вяжущее	- 33-77
Углеродные кластеры фуллероидного типа	- 0,0001 - 2,0
Вода	- Остальное

Композиция может отличаться тем, что в качестве углеродных кластеров фуллероидного типа она содержит полидисперсные углеродные нанотрубки,

полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры с межслоевым расстоянием 0,34-0,36 нм и размером частиц 60-200 нм. или смесь полидисперсных углеродных нанотрубок и фуллерена C₆₀.

Композиция может дополнительно содержать технологические добавки, взятые в количестве 100-250 мас. ч. на 100 мас. ч. минерального вяжущего.

Высокопрочный бетон [4] может быть использован для изготовления изделий в гражданском и промышленном строительстве, а также при возведении сооружений специального назначения. Технический результат - повышение прочности при сжатии в проектном возрасте, понижение ползучести. Высокопрочный бетон содержит портландцемент, песок, щебень, воду и комплексную добавку состава, мас. %: золь гидрооксида железа (III) Fe(OH)₃ с плотностью =1,021 г/см³, pH 4,5-84,85-85,20; гексоцианоферрат (II) калия K₄[Fe(CN)₆] - 0,80-0,85; суперпластификатор С-3 - 14,00-14,30 при следующем соотношении компонентов бетона, мас. %: портландцемент 20,60-27,40; песок 21,80-24,70; щебень 43,10-44,90; указанная добавка 0,60-0,80; вода 7,10-9,00.

Заявляемая совокупность существенных признаков проявляет новое свойство в присутствии комплексной добавки, представленной золем гидрооксида железа (III) Fe(OH)₃ с плотностью равной 1,021 г/см³, pH 4,5, гексоцианоферратом (II) калия K₄[Fe(CN)₆] и суперпластификатором С-3, а именно уменьшает водопотребность сырьевой смеси на 23%, повышает прочность при сжатии в проектном возрасте на 61%, до значения 51,70 МПа, понижает относительную деформацию ползучести на 30%, до значения $p(180\text{сут})=175 \cdot 10^{-5}$ по сравнению с контрольным бездобавочным составом (См. табл.1).

Таблица 1

Строительно-технические свойства нанобетонов с комплексной добавкой

№ образца	Состав высокопрочного бетона, мас. %										Прочность при сжатии в возрасте 28 сут. $R_{сж}$, МПа / %	Относительная деформация ползучести $\epsilon_{п(180 \text{ сут.})} \cdot 10^5$
	Портландцемент М400 Д20	Заполнитель		Добавка						Вода		
		Песок с $M_{кр}=2,2$	Щебень, фр. 5-10 мм	Золь H_2SiO_3 с плотностью $\rho = 1,014 \text{ г/см}^3$ и $pH = 5...6$	Калий железистосинеродистый $K_4[Fe(CN)_6]$	Кол-во комплексной добавки						
						Золь $Fe(OH)_3$ с плотностью $\rho = 1,021 \text{ г/см}^3$ и $pH=4,5$	Калий железистосинеродистый $K_4[Fe(CN)_6]$	Суперпластификатор С-3	Общее кол-во, %			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1 прототип	45,33	15,06	26,77	0,26	0,46	-	-	-	-	12,12	42,60	220
2 контрольный	24,00	23,25	44,00	-	-	-	-	-	-	8,75	32,10	250
3	20,60	24,70	44,90	-	-	84,850	0,850	14,30	0,8	9,00	50,70	179
						85,200	0,800	14,00		9,00	50,80	178
						85,025	0,825	14,15		9,00	50,90	180
4	27,40	21,80	43,10	-	-	84,850	0,850	14,30	0,6	7,10	51,50	176
						85,200	0,800	14,00		7,10	51,70	175
						85,025	0,825	14,15		7,10	51,40	177
5	24,00	23,25	44,00	-	-	84,850	0,850	14,30	0,7	8,05	50,20	181
						85,200	0,800	14,00		8,05	50,60	180
						85,025	0,825	14,15		8,05	50,30	182

Нанодисперсии, входящие в состав золя, способствуют уплотнению искусственного камня за счет блокирования пор сопоставимого размера. Нанодисперсии обладают повышенной поверхностной энергией и, соответственно, обладают большей подвижностью, в результате этого они вовлекают большее количество частиц цемента в гидратационные процессы и препятствуют возможному образованию перенапряжений в твердеющей системе, а также равномерно распределяются во всем объеме твердеющей системы, диспергируя частицы цемента.

Изменение свойств бетонов связаны со снижением уровня собственных напряжений, т.е. усадочных напряжений и их деструктурирующего влияния, а также с поглощением энергии деформации при торможении процесса трещинообразования в процессе нагружения.

Разработка способа получения цементного наномодифицированного бетона, выполненная с участием Президента НТО строителей СПб и Ленинградской области, академика РААСН, д.т.н., профессора Комохова Павла Григорьевича (СПб), выявила неоднозначное влияние нанодобавки

«золь-гель» на прочность бетона во времени (см. табл. 2). Получены нан - бетоны из портландцемента ПЦ 400 Д20 (доменный шлак) класса В90 в 28 суток, с медленной кинетикой нарастания прочности во времени. Тяжёлый жёсткий нан - бетон имеет характерный вещественный состав бетонной смеси, отличающийся от рядового бетона Ц+П+Щ+В=324+570+1340+186 повышенным втрое расходом цемента и пониженным в три раза и более содержанием кварцевого песка. Водоцементное отношение 0,23-0,25 характерно для рядовых пластифицированных бетонов. Объёмная масса сравнима с бетонополимерами [5].

Таблица 2

Кинетика изменения прочности нанобетона нормального твердения

Но мер се рии	Расход материала на 1 м ³ , кг					В/Ц	О.К., см	Вязкость, пз	Прочность при сжатии, МПа/% к констр.				
	Ц	П	Щ	Добавка, %	В				Возраст, сут				
									3	7	28	45	60
1	950	174	987	-	295	0,31	1,0	306,7	38/ 100	47/ 100	76/ 100	68	62
2	950	181	1036	H ₄ SiO ₄ 0,6	237	0,25	1,0	320,9	48/ 126	57/ 121	83/ 109	90	94
3	950	184	1049	H ₄ SiO ₄ + K ₄ [Fe(CN) ₆] 0,75	223	0,23	1,0	306,9	62/ 163	74/ 157	106/ 139	113	118

Таблица 3

Характеристики долговечности высокопрочного нан - бетона

Но мер се рии	Расход материала на 1 м ³ , кг					В/Ц	О.К., см	Призменная прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Водопоглощение, %	Водонепроницае- мость, атм.	Морозостойкость, цикл.
	Ц	П	Щ	Добавка, %	В							
1	950	181	1036	H ₄ SiO ₄ 0,6	237	0,25	1,0	63	3,9	2,9	18	800
2	950	184	1049	H ₄ SiO ₄ + K ₄ [Fe(CN) ₆] 0,75	223	0,23	1,0	75	4,8	2,5	20	900

Показатели (см. табл. 3) водопоглощения, модуля упругости и призмной прочности характерны для бетонополимеров с заполнением порового пространства полиметилметакрилатом в количестве 4 %.

Характеристики усадочных деформаций нан - бетона (см. рис. 1) имеют идентичный характер с бетонополимером.

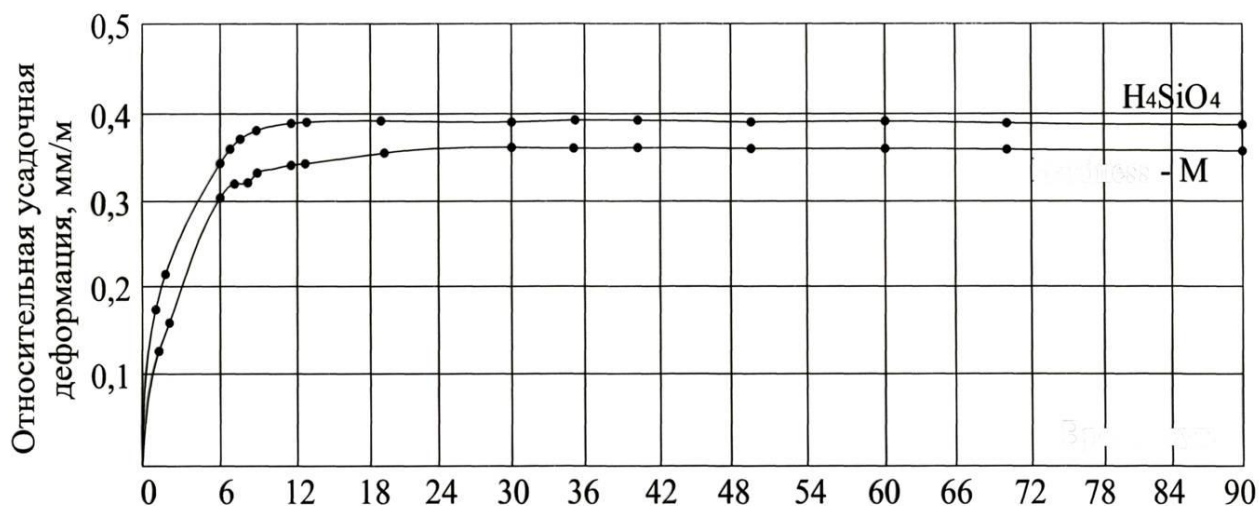


Рис. 1 Характеристики усадочной деформации высокопрочного бетона с добавками на основе золя H_4SiO_4

Рассмотрим свойства бетона из механоактивированного портландцемента.

При механохимической активации согласно А.А. Герасименко и А.А. Михайловой [6] промежуточное активное состояние материала наступает при мгновенном перераспределении механической энергии удара в макромолекуле. В соответствии с химической природой вещества в цементных фазах преобразование механической энергии (до 300 кДж/моль или 3 эВ) происходит с разрушением ионного кристалла и захватом примесных электронов в узле решётки, соответствующем вакансии отрицательного иона (F , F' – центр) или положительного иона (V – центр). В качестве примесных электронов целесообразно использовать наночастицы, т.е. совместить две современные технологии формирования строительных композиционных материалов: механохимию и нанохимию.

При увеличении разрушающей нагрузки от $3 \cdot 10^2$ кДж/моль до $3 \cdot 10^6$ кДж/моль или от 1 эВ до 10^4 эВ, происходит электронная эмиссия с нарушением контакта между фазами с различной электронной плотностью при высоких значениях силы кавитации и трения.

Практика показала [10, 11], что при создании ускорения в мельнице, равном 10 g, происходят все заданные процессы активации. Дальнейшее увеличение ускорения нецелесообразно. Активные молекулы цементных минералов возникают при разрушении молекулярных упаковок на участках дефектов и разрыхлений метастабильной фазы при

декомпенсации межмолекулярных сил. Процесс сопровождается изменением кинетики твердения портландцемента (см. табл. 4). В сутки достигается 50 % от марочной прочности на сжатие (49,0 МПа), с трех суток – 70 % (58,8 МПа), в семь суток – 90 % 79,4, в 28 суток (88,2 МПа).

Таблица 4.

Строительно-технические характеристики механоактивированного особо быстротвердеющего цемента общестроительного назначения

Условия Твердения X)	Предел прочности, МПа хх) ГОСТ 310.4 п.2.1.5; Ц:П=1:1							
	При изгибе в возрасте:				При сжатии в возрасте:			
	6 ч.	1 сут.	3 сут.	28 сут	6 ч.	1 сут.	3 сут.	28 сут
ГОСТ 310 П. 2.2.5, 2.2.6	2,9 -	5,4 -	7,8 6,9 ^{***}	9,8 8,8 ^{***}	19,6 -	49,0 -	58,8 49,0 ^{***}	88,2 68,6 ^{***}
ГОСТ 310 п. 2.2.6-1 далее тверд. в холод. Камере T= +5° до +10 °C	2,9	5,4	6,9	8,8	19,6	39,2	49,0	78,4

*) При пропаривании: $R_{сж} = 50,0$ МПа, $R_{изг} = 6,0$ МПа; **) Осадка стандартного конуса не менее 10 см. при соотношении Ц:П=1:1; ***) испытание цемента по ГОСТу в цементном растворе Ц:П=1:3.

Механохимическая активация [6] способствует значительному увеличению удельной поверхности портландцемента и, как следствие, водопотребности цемента, в присутствии пластифицирующей добавки её можно снизить до 17 % нормальной густоты портландцемента.

Портландцемент особобыстротвердеющий литьевой, М «700» получают механоактивацией портландцемента ДО М «400» с суперпластификатором С-3. Такой цемент обладает литьевым свойством при затворении с водой, при стандартном В/Ц=0,4 расплыв стандартного конуса превышает 220 мм., при малейшей вибрации бетон из механоактивированного цемента приобретает повышенную текучесть, хорошо транспортируется бетононасосом, легко заполняет формы и не требует пропаривания для ускоренного твердения.

При нормальном расплыве стандартного конуса В/Ц=0,24

Технологии получения бетонополимеров позволяют получить аналогичные результаты [5].

В технологии бетонополимеров реализуется идея улучшения свойств бетона на основе модифицирования пористости. Наибольшее распространение получила технология пропитки бетона мономером с последующей его полимеризацией в порах бетона. Резкое снижение общей

пористости цементного камня, уплотнение структуры бетона в целом обуславливают повышение прочности, морозостойкости, стойкости в агрессивных средах и других характеристик бетона. Прочность бетонополимеров возрастает по сравнению с исходным бетоном в несколько раз.

Бетонополимер имеет смешанную структуру. Поровое пространство заполняется полимером синтезированным в порах бетона. Это достоинство материала по мнению некоторых авторов [1] создаёт «омертвление» цементного камня в силу блокировки и консервации непрогидратировавшегося клинкера. В структуре бетонополимера навсегда нереализованным остается до 20 — 30% цементных зёрен.

Определенным недостатком технологии пропитки являются трудности изготовления крупноразмерных несущих конструкций. Пропитка значительно усложняет и удорожает технологию производства бетонных изделий. Именно поэтому технология получения бетонополимеров не нашла распространения для рядовых целей упрочнения. Практическая ее реализация в настоящее время связана в основном с производством изделий и конструкций для зданий и сооружений с агрессивными средами, изделий с повышенными требованиями по водонепроницаемости и долговечности

В докладе рассмотрены различные технологии уплотнения структуры цементных продуктов и бетонов на их основе: нанохимический, механохимический, с применением полимеров.

Результаты воздействия на уплотнение структуры бетонов проявлены в свойствах полученных материалов. Для всех из них характерна высокая прочность при сжатии, 100 МПа и выше, а также ускорение кинетики твердения бетона. Улучшается его атмосферостойкость, коррозионная стойкость к щелочам и кислотам.

Однако, прочность на растяжение при изгибе увеличивается не пропорционально увеличению прочности при сжатии. Изменяется кинетика разрушения бетона, ползучесть (см. рис. 1). Исчезают остаточные деформации. Разрушение приобретает взрывчатый характер. Неоднородность изменения свойств уплотнённого бетона не позволяет воспользоваться высокими прочностями при сжатии.

Кроме того, СТРОИТЕЛЬНЫЕ НОРМЫ И ПРАВИЛА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, такие как Федеральные (типовые) элементные нормы расхода цемента при изготовлении бетонных и железобетонных изделий и конструкции СНиП 82-02-95 предусматривают применение бетонов класса В60, марка 800 и не выше.

Применение новых технологий сдерживается очень длительными традиционными натурными испытаниями эксплуатационных свойств изделий нового поколения в лабораториях научно-исследовательских

институтов, которые не готовы выполнять работы на современном уровне и практически перекрыли доступ новым технологиям в строительство.

Применение новых бетонов в промышленном и гражданском строительстве влечёт за собой изменение всех технологических приёмов и способов производства в смежных отраслях.

Рассмотрим данное утверждение на конкретном примере. Всем известны проблемы электрокоррозии железобетонных изделий, применяемых при строительстве и эксплуатации железных дорог.

В огромных цехах с мощными фундаментами перемещают металлические массивные формы с бетонными опорами, формируемыми в этих формах способом центрифугирования.

Бетоны нового поколения позволяют легко и изящно формировать аналогичные опоры простым способом нагнетения пластичной высокопрочной бетонной смеси в стационарную форму с сердечником в качестве пустотообразователя опоры. Форма должна стоять вертикально, как ракета, перед пуском. Залили бетон, получили распалубочную прочность 20МПа через шесть часов твердения, раскрыли две створки металлической формы, далее перемещаем изделие на площадку естественного твердения (см. табл. 2), а в форму заливаем следующее изделие.

На практике оказалось, что мы не смогли обеспечить горизонтальность формовочной площадки в цеху! Бетон формирует изделие без принудительного уплотнения. Геометрические размеры изделия зависят от точности размеров формы и правильной её установки в пространстве. На маленьких размерах всё просто, а промышленные формы не смогли изготовить, не смогли установить. Так и работают по старинке!

Кроме того, безопасная эксплуатация опор линий электропередач вдоль железнодорожного полотна обусловлена обеспечением безопасности жизни людей. Это условие накладывает на новые разработки непомерные долговременные испытания.

ВЫВОДЫ:

1. На основании выполненного сравнительного анализа трёх направлений развития строительных технологий, просматривается прорывное направление работ по получению нового цементного искусственного конгломерата на стыке трёх направлений научных разработок: механохимии, нанохимии и химии полимеров.
2. Нужен новый подход во всём: в технологиях, в испытаниях, в мыслительном подходе, полном кардинальном изменении строительных технологий. Кто возьмёт ответственность в решении возникших задач кроме нас самих? Иначе, мы так и останемся на уровне достигнутых успехов, заложенных в действующие ГОСТы и СНИПы, которые отражают среднестатистический уровень технических достижений в строительной индустрии.

3. Предстоит большая работа по изменению нормативно-законодательной базы для применения новых бетонов в промышленном и гражданском строительстве.

4. Несмотря на то, что нанотехнология имеет огромный потенциал и, как говорят эксперты, кардинально изменит общество XXI века, ученые должны дать исчерпывающую оценку всем достижениям в этой области и определить, какое влияние они окажут на экосистему и, прежде всего, на здоровье человека.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бабков В.В., Мохов В.Н., Капитонов С.М., Комохов П.Г. Структурообразование и разрушение цементных бетонов. — Уфа, ГУП «Уфимский полиграфкомбинат», 2002 г. — 376 с.
2. Сырьевое обеспечение производства сухих строительных смесей в условиях ожидаемого дефицита полупродуктов. В.П. Кузьмина, (ООО «Колорит-Механохимия», директор, к.т.н.). 14-16 сентября 2005 года «Baltimat» Санкт-Петербург. 5-ая международная конференция для производителей «BaltiMix». «СУХИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ XXI ВЕКА ТЕХНОЛОГИИ И БИЗНЕС».
3. ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ RU № 2007105402 А С04В24/00 (2006.01). Дата подачи заявки: 2007.02.14. Дата публикации заявки: 2008.09.10. По данным на 03.10.2008 состояние делопроизводства: Формальная экспертиза завершена. СВЯЗУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СТРОИТЕЛЬНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ СВЯЗУЮЩУЮ КОМПОЗИЦИЮ, И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ. Заявитель: МЕГА-тек Холдинг Б.В. (NL). Автор: ДЕ ЛА РОЭЙ Робин (NL).
4. ПАТЕНТ РФ № 2330823 С04В 28/14 (2006.01). С04В 14/16 (2006.01). С04В 111/20 (2006.01). СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГИПСОБЕТОНА. Статус: по данным на 13.08.2008 – действует. Заявка: 2006132934/03. Дата подачи заявки: 2006.09.13. Дата начала отсчета срока действия патента: 2006.09.13. Дата публикации заявки: 2008.03.20. Опубликовано: 2008.08.10. Авторы: Хежев Толя Амирович (RU); Хежев Хасанби Анатольевич (RU). Патентообладатель(и): Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (RU)
5. В.Н. Лысцов, Н.В. Мурзин «Проблемы безопасности нанотехнологий», М., МИФИ, 2007г., 70 с., 22 рис., 9 табл.
6. П. Г. Комохов Применение нанотехнологий в производстве бетонов / Сб. тезисов "Популярное бетоноведение" 22-24 марта 2007 года. С.7-8. СПб. 42 с. (Г. Зеленогорск. Лен. области Первая Международная конференция "Популярное Бетоноведение").
7. В.П. Кузьмина Нанотехнологии в строительстве // Нанотехнологии в строительстве: Интернет-журнал № 1/2009. www.nanobuild.ru
8. В.П. Кузьмина Нанобетоны в строительстве // Нанотехнологии в строительстве: Интернет-журнал № 2/2009. www.nanobuild.ru
9. Комохов Павел Григорьевич (Россия, Санкт-Петербург, ПГУПС) «Применение нанотехнологий в строительном материаловедении. Нанотехнологии в производстве ячеистых бетонов»

10. Пат. 2331602 РФ МПК C04B 28/04 (2006.01) C04B 111/20 (2006.01) Высокопрочный бетон/ Коробов Николай Васильевич; Которажук Ярослав Дмитриевич; Старчуков Дмитрий Сергеевич (RU). № 2007110008/03 заявлено 2007.03.19; опубл. 2008.08.20
11. Кузьмина В.П. Разработка рационального состава и исследование свойств бетонополимера: дисс. канд.техн.наук: 05.23.05. М. 1980. 196 с.
12. Пат. 2094404 РФ C1, 6 C04B7/52 Способ получения пластифицированных цементов/ Кузьмина В.П.; Кузьмина О.Н.; Лоскутов Б.А. № 97100772/03 заявлено 1997.01.27 Оpubл. 1997.10.27
13. А.А. Герасименко, А.А. Михайлова Механохимия и защита полимеров при нагрузках/ Защита от коррозии старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений в 2-х т. под ред. д.т.н., А.А. Герасименко, т.2. с. 350. М. Машиностроение. 1987. 783с.
14. Кузьмина В.П.. Механоактивация цементов. «Строительные материалы». 2006. № 5 Приложение Technology, 7/2005, с. 7-9.

Контактная информация для переписки: e-mail: kuzminavp@yandex.ru