

«Перспективы применения новых технологий в строительстве»

« There are prospects of new technologies application at the building industry ».



Кузьмина Вера Павловна, Академик АРИТПБ, кандидат технических наук, генеральный директор ООО « Колорит-Механохимия » - Технический эксперт.

Kuzmina Vera Pavlovna, Ph.D., Academician ARITPB, the General Director of Open Company " Colourit-Mehanohimia " - the Technical expert.

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?

Наноцемент, применяемый некоторыми учёными термин, лежит за гранью принятой классификации цементов и входит в состав специальной добавки в долях процента, от 1 до 5%, не изменяющей свойства самого цемента.

Нанодобавки позволяют получить трёхмерную структуру бетона. Многолетнее вскрытие непрореагировавших зёрен цемента в бетоне не изучен, не известно, как скреплённый бетонный каркас с заполнителями будет реагировать с окружающей средой во времени, особенно на развитие трещин при землетрясении. Высокопрочный бетон работает в упругом состоянии до взрывного момента разрушения.

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

Перспективы применения наноразмерных химических веществ в строительных технологиях лежат на стыке трёх направлений развития научных исследований: нанохимии, механохимии, химии полимеров и других общепринятых добавок в бетон и сухие строительные смеси.

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

Currently, in construction, nanotechnology is understood as the use of nano-additives and nanoprimers, that is, nanoobjects in the form of specially designed nanoparticles, nanoscale particles with a linear size of less than 100 nm. The term "nanotechnology" comes from the word "nanometer", or millimicron - a unit of length equal to one billionth of a meter. The lack of safety studies of the use of nanostructured materials in construction makes us ask the same question again, is it justified to use nanomaterials in the field of cement production? Nanocement, the term used by some scientists, lies beyond the accepted classification of cements and is part of a special additive in percentages, from 1 to 5%, which does not change the properties of cement itself. Nano-additives make it possible to obtain a three-dimensional structure of concrete. The long-term opening of unreacted cement grains in concrete has not been studied, it is not known how a bonded concrete frame with fillers will be react with the environment over time, especially to the development of cracks during an earthquake. High-strength concrete works in an elastic state until the explosive moment of destruction. The use of nanomodified concrete in industrial and civil construction will entail a change in all technological techniques and production methods in related industries. The prospects for the use of nanoscale chemicals in construction technologies lie at the junction of three areas of scientific research: nanochemistry, mechanochemistry, polymer chemistry and other commonly used additives in concrete and dry building mixes. 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, цемент с добавками не равноценен бездобавочному цементу и различается по эффективности друг от друга. Использование одной тонны шлака с удельной поверхностью не ниже $4200 \text{ см}^2/\text{г}$ 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 $5000 - 200000 \text{ см}^2/\text{г}$ 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 срубки 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 получаются 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 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 – $\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$, антигорит - $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$;
- 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.

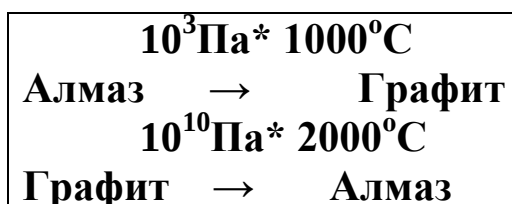
Комохов П.Г. [2] приводит принципы построения строительных наносистем включающие три способа получения материалов:

1. «Сверху-вниз» - диспергирование, измельчение, глазурирование.
2. «Сверху-вниз» - конденсационный, система «золь-гель», образование геля с частицами до 20 нм 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 эндоэдральные комплексы на основе фуллеренов.

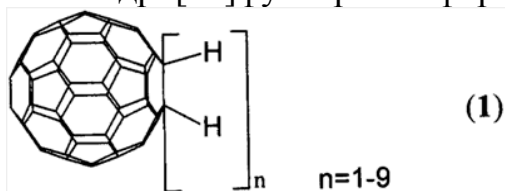
Сравнительно новый способ получения открытых фуллеренов основан на так называемой «молекулярной хирургии», когда посредством серии химических реакций в углеродном остове образуется отверстие.

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, N₂).

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 C₆₀ подвергают взаимодействию с диизобутилалюминийхлоридом (i-Bu₂AlCl) в присутствии катализатора цирконацендихлорида (Cp₂ZrCl₂), взятыми в мольном соотношении

C₆₀: i-Bu₂AlCl:Cp₂ZrCl₂=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 гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с плотностью $\rho = 1,021 \text{ г/см}^3$, pH 4,5-84,85-85,20; гексоцианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - 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 гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с плотностью равной $1,021 \text{ г/см}^3$, pH 4,5, гексоцианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 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 $\epsilon(180\text{сут}) = 175 \cdot 10^{-5}$ по сравнению с контрольным бездобавочным составом (См. табл.1).

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.

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 $\varepsilon_{п(180 \text{ сут.})} \cdot 10^5$
	Портландцемент М400 Д20	Заполнитель		Добавка						Вода		
		Песок с Мкр.=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

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 нанобетоны из портландцемента ПЦ 400 Д20 (доменный шлак) класса В90 в 28 суток, с медленной кинетикой нарастания прочности во времени. Тяжёлый жёсткий нанобетон 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 призменной прочности характерны для бетонополимеров с заполнением порового пространства полиметилметакрилатом в количестве 4 %.

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

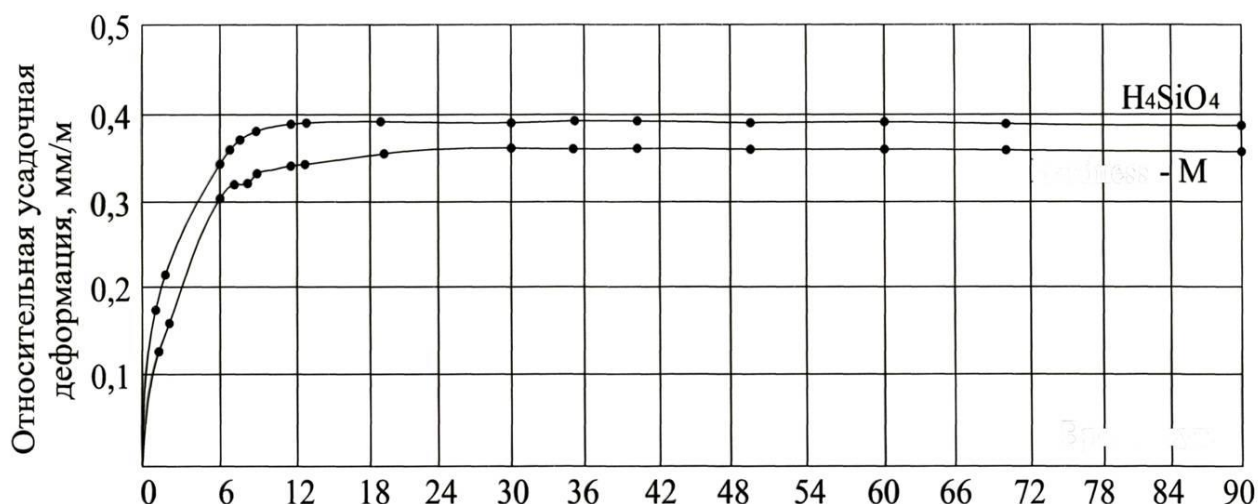


Рис. 1 Характеристики усадочной деформации высокопрочного бетона с добавками на основе золя H_4SiO_4

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 трое 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 Х)	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 П:Ц=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 плотности 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 распływ 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 негидратировавшегося 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.

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.

Рассмотрим проблемы гипсобетона.

Крупнейшие субъекты Российской Федерации - Нижегородская область, Татарстан, Москва, Московская область - заявили в открытой печати о необходимости расширить добычу гипса и ассортимента изделий из него.

За прошедшие два года ситуация обострилась ещё больше.

Строительный рынок предопределил необходимость развития новых технологий в гипсовой промышленности. Ниже приводятся некоторые инновационные направления развития технического прогресса в гипсовой промышленности, выявленные в результате патентного анализа.

Создание многофункциональных гипсовых материалов со специальными свойствами. Создание диффузионного барьера для электромагнитного излучения [1, 2]

Недорогие строительные материалы возможно изготовить на основе предложенной сухой гипсовой шунгитовой смеси с функциональными добавками. Такие материалы обладают оптимальными эксплуатационными характеристиками, заменяющими несколько разных строительных материалов с моносвойствами. (Патент РФ № 2307809 Сухая строительная смесь).

Например, предлагаемые сухие гипсовые шунгитовые смеси обеспечивают ***антиэлектростатическую искробезопасность и защиту от электромагнитных излучений***. При этом использование предложенной сухой смеси при строительстве жилых и производственных зданий позволяет создать внутри помещений неискаженную структуру естественного поля Земли и защитить человека от неблагоприятных воздействий электромагнитных излучений естественной и антропогенной природы. Покрытие из предложенной гипсовой шунгитовой смеси обладает повышенными адгезионными свойствами и вязкостью.

Создание экологически безопасных покрытий зданий в целях защиты человека от электромагнитных излучений и геопатогенного воздействия поля Земли обеспечивается за счет применения в строительных смесях шунгитовых пород. Шунгит является уникальным природным минералом, содержащим аллотропную модификацию углерода – фуллерен (нанодобавка).

Изучая различные добавки, ученые определили, что размер молекул в добавке является критическим в случае использования ее, как диффузионного барьера. Большие молекулы, например, целлюлоза, увеличивают вязкость, но не улучшают диффузионный барьер. Маленькие молекулы, размером менее, чем 100 нанометров, уменьшают скорость диффузии.

Нанодобавки могут быть напрямую смешаны с гипсобетонной смесью. Также получается лучший результат, если добавки замешаны в гипсобетон с влажными абсорбентами и мелким песком.

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

В качестве наномодифицирующих добавок представлены: астралены, фуллерены, нанодиоксид титана, TiO_2 , нанодиоксид кремния, SiO_2 , и наночастицы гипса, CaSO_4 .

Модификация пластификаторов с целью управления реологическими свойствами гипсобетонных смесей. (Патент РФ № 2233254).

Технология относится к наномодифицированным составам на основе воздушных или гидравлических минеральных вяжущих материалов, таких как гипс или его смеси, и может найти применение в промышленности строительных материалов при изготовлении гипсобетона, фиброгипсобетона, гипсо-волоконистых строительных материалов, штукатурки, отделочных покрытий, в том числе лепнины.

Введение в сухие строительные смеси наноразмерных зародышей ставит своей целью направленную кристаллизацию гипсового камня за счёт динамического дисперсного самоармирования. Управление подвижностью и водоредуцированием гипсобетонных смесей осуществляется за счет модификации пластификаторов. (Патент РФ № 2233254).

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet Патент РФ: 2528895.

Рассмотрим материал, который содержит первую твёрдую фазу, содержащую наночастицы диоксида кремния, имеющие гидрофобную поверхность, с размером частиц 5 – 1000 нм. Вторая твёрдая фаза, содержит биополимер, имеющий гидрофильные и гидрофобные части, где указанный биополимер содержит полисахарид. Способ получения композиции матричного носителя включает: Смешивание первой твердой фазы, содержащей наночастицы диоксида кремния, с жидкой фазой. Активирование второй твердой фазы, содержащей полисахарид. Причем активирование предусматривает размалывание, вакуумную обработку, химическую обработку или ультразвуковую обработку. Добавление этой активированной второй твердой фазы в жидкую фазу. Смешивание жидкой фазы, содержащей первую твердую фазу, с жидкой фазой, содержащей активированную вторую твердую фазу. Технология обеспечивает

улучшение эффективности применения веществ, заключенных в матриксный носитель. Согласно дополнительным вариантам осуществления, эта композиция матриксного носителя предпочтительно не содержит дополнительных поверхностно-активных веществ. В некоторых вариантах осуществления, эти инертные наночастицы включают в себя наночастицы диоксида кремния, где, по меньшей мере, 80% диоксида кремния является гидрофобным диоксидом кремния. Согласно некоторым вариантам осуществления, плотность первой твердой фазы является большей, чем 1,4 г/см³. В некоторых вариантах осуществления, эти наночастицы имеют поверхность, модифицированную таким образом, что она является гидрофобной. Эти наночастицы могут быть практически нерастворимыми в воде. Эти наночастицы могут включать в себя наночастицы диоксида кремния. Эти наночастицы могут включать в себя наночастицы коллоидального диоксида кремния. Эти наночастицы могут включать в себя наночастицы углерода. Эти наночастицы могут включать в себя наночастицы оксида титана. В некоторых вариантах осуществления, эти наночастицы могут включать в себя смесь наночастиц, выбранных из диоксида кремния, оксидов титана и углерода. Согласно другим вариантам осуществления, биополимер может быть линейным в структуре, циклическим в структуре и/или разветвленным в структуре. Этот биополимер может включать в себя полисахарид. Этот полисахарид может включать в себя крахмал, декстрин, целлюлозу, циклодекстрин, полисахарид или их производные или комбинацию. Согласно дополнительным вариантам осуществления, объемное отношение между первой твердой фазой и второй твердой фазой определяют в соответствии с уравнением 1: $V1 \times c1 \leq V2 \times c2$ (уравнение 1); где V1 обозначает объем (фр. volume) первой твердой фазы; c1 обозначает скорость звука (лат. celeritas) в первой твердой фазе; V2 обозначает объем второй твердой фазы; и c2 обозначает скорость звука во второй твердой фазе. В данном контексте, термины "нековалентное взаимодействие", "нековалентная связь" и "нековалентные силы" могут использоваться взаимозаменяемо и относятся к взаимодействию, также называемому ассоциацией, первого вещества и второго вещества, в котором не образуется ковалентная связь между этими двумя веществами. Не ограничивающими, репрезентативными взаимодействиями являются ван-дер-ваальсовы взаимодействия, образование водородной связи и электростатические взаимодействия (также называемые образованием ионной связи).

Ван-дер-Ваальсовы силы (van der Waals interaction) - силы межмолекулярного (и межатомного) взаимодействия с энергией 10 — 20 кДж/моль. На больших 4 расстояниях ван-дер-ваальсово взаимодействие имеет характер притяжения и возникает между любыми молекулами, как полярными, так и неполярными. Водородные взаимодействия являются причиной, как коагуляции коллоидных растворов, так и их устойчивости, а также физической основой абсорбции и адсорбции. Именно ван-дер-ваальсовы и водородные взаимодействия являются причиной, как коагуляции коллоидных растворов, так и их устойчивости, а также физической основой абсорбции и адсорбции. Силы притяжения носят характер молекулярного взаимодействия (ван-дерваальсовых сил), силы отталкивания определяются электрическим взаимодействием между ионами двойных электрических слоев, окружающих каждую частицу. Согласно некоторым вариантам осуществления, эта композиция матричного носителя может дополнительно включать в себя один или несколько дополнительных компонентов, которые могут быть использованы для усиления эффекта, достигаемого посредством применения этой композиции матричного носителя, и обеспечивать дополнительную ценность этому матриксу. Структура и композиция этого матричного носителя может позволить применение этого матричного носителя в различных системах и способах введения.

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet (Патент РФ № 2400516).

Рассмотрим существующие цементирующие системы, предназначенные для устройства скважин при добыче углеводородного сырья, используют для финишной заделки скважины и стабилизации канала между поверхностью и, особенно, подходящей зоной скважины.

При использовании таких цементирующих систем возникают следующие технические трудности: цементирующие системы обладают недостаточными механическими характеристиками, окружающие пласты земли обладают невысокими механическими характеристиками, наблюдаются затруднения с миграцией газа и флюидов.

Настоящая технология также относится к цементному продукту, который содержит частицы цемента и частицы $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ и, по меньшей мере, одну добавку, выбранную из группы, включающей наночастицы SiO_2 , $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , P - Ca и их комбинации. Настоящая технология также относится к способу получения добавки к цементу. На систему воздействует высокосернистый нефтяной газ. Необходимы

улучшенные цементирующие системы, применимые при указанных выше условиях.

Настоящая технология относится к добавке к цементу, которая включает частицы $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ и, по меньшей мере, одну добавку, выбранную из группы, включающей наночастицы SiO_2 , $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , P-Ca и их комбинации.

Технология включает в себя стадии получения добавки: Раздельный синтез каждой из частиц $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ и наночастиц или предшественников частиц $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ и наночастиц, а также термическую обработку полупродуктов с получением частиц $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ и наночастиц. Технология включает перемешивание частиц: $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ и наночастиц, при регулируемых температуре и pH. При этом получают непрерывную поверхностно-активную систему, содержащую частицы $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ и наночастицы. Объединение частиц $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ и наночастиц в общем растворителе с получением в основном однородной смеси частиц $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ и наночастиц. Добавку можно использовать с любым типом цемента, и она предназначена для заполнения пустот между частицами и другими участками цементного камня, обладающими высокой структурной пористостью, что уменьшает проницаемость цементного камня, повышает прочность и улучшает другие характеристики цементного камня после завершения цементирования. Реакции цементирующего наноматериала: $\text{S-C-A}+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-S-H(gel)}+\text{Ca(OH)}_2$
 $\text{C}_3\text{S}+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-S-H(gel)}+\text{Ca(OH)}_2$
 $\text{C}_2\text{S}+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-S-H(gel)}+\text{Ca(OH)}_2$
 $\text{Ca/P}+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-P-OH}$
 Реакции пуццоланового наноматериала: $2\text{SiO}_2+3\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{C-S-H(gel)}$
 $\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{Ca(OH)}_2+3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C-A-H(hydrate)}$
 $2\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{Ca(OH)}_2+3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S-C-A-H(hydrate)}$ В дополнение к указанным также могут протекать химические реакции между системой нано-фосфор/кальций и нано- SiO_2 , нано- Al_2O_3 и/или Ca(OH)_2 , и это также может улучшить механические и химические характеристики образовавшейся структуры. Таким образом, нанодобавка, используемая в настоящей технологии, приводит к параллельным реакциям с регулируемой кинетикой, межфазным реакциям, протекающим *in situ* при фазовом переходе и образовании микроструктуры, которые являются ключевыми факторами в решении задач настоящей технологии [1].

(Патент РФ: № 2196731) http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet

Основная идея процесса формирования наноцементного камня сводится к тому, что в присутствии воды фуллероидные материалы побуждают рост

кристаллов гидросиликатов кальция по цепочкам от фуллероида вдоль векторов диполя. Астралены имеют многополярную объёмную кольцевую ориентацию и побуждают звёздообразный рост наноцементного камня, прорастая между частицами заполнителя, как наноармирующая многополярная матрица бетонного конгломерата. Фуллерены. Fullerenes [1] (Патент РФ № 2233254). http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet Технология относится к составам на основе минеральных вяжущих, таких как цемент, известь, гипс или их смеси. Она может найти применение в промышленности строительных материалов при изготовлении бетона, фибробетона, цементно-волоконистых строительных материалов, шифера, штукатурки, отделочных покрытий, в том числе лепнины. Технический результат от применения технологии - повышение физико-механических характеристик изделий.

Композиция для получения строительных материалов на основе минерального вяжущего включает минеральное вяжущее, выбранное из группы, включающей цемент, известь, гипс или их смеси и воду. Композиция 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. В качестве углеродных кластеров фуллероидного типа композиция может содержать полидисперсные углеродные нанотрубки. В качестве углеродных кластеров фуллероидного типа она может содержать полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры с межслоевым расстоянием 0,34 - 0,36 нм и размером частиц 60-200 нм. В качестве углеродных кластеров фуллероидного типа композиция может содержать смесь полидисперсных 7 углеродных нанотрубок и фуллерена C₆₀. Композиция может дополнительно содержать технологические добавки, взятые в количестве 100-250 мас.ч. на 100 мас.ч. минерального вяжущего. Рассмотрим технологию бетонной смеси (Патент РФ № 2355656). http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet Технология относится к составам бетонных смесей, применяющимся для изготовления монолитных и сборных конструкций, используемых в строительстве для увеличения срока эксплуатации зданий. Бетонная смесь включает цемент, наполнитель, базальтовое волокно и воду.

Технология отличается тем, что в качестве базальтового волокна смесь содержит волокно диаметром 8-10 мкм и длиной 100-500 мкм.

Рассмотрим волокно, которое имеет модификацию веществом. Это вещество выбрано 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. Дополнительно смесь содержит полинафталинметилсульфонат натрия, т.е. супер пластификатор «С-3», при следующем соотношении компонентов, мас. %: Цемент 24-48 / Наполнитель 30-60 / Модифицированное нанодобавкой базальтовое волокно 2-6 / Пластификатор 0,9-1,1.

На вопрос о возможности управления структурой цементного камня в фибробетоне [2] ответ был получен при опытном затворении цементно-песчаной смеси коллоидной системой: вода–углеродные нанотрубки и (или) астралены. Фуллероидные наночастицы, располагаясь на поверхностях фрагментов наполнителя в поляризованном состоянии, направленно воздействуют на процесс гидратации минеральных вяжущих, формируя при этом фибриллярные микроструктуры много микронного порядка изотропного цементного камня [3]. Покрытие моста через реку Волга в г. Кимры Тверской области было выполнено из легкого конструкционного фибробетона на основе базальтовой микрофибры, модифицированной нанокластерами углерода [4]. Рассмотрим самоочищающиеся фото каталитические составы [5,6,7], и, выбранные для примера, наночастицы: TiO₂ Titanium nan dioxide.

Результаты исследований, защищённых патентами РФ, можно применить в строительных технологиях для получения наномодифицированных строительных красок, а также отделочных штукатурных смесей.

Смеси на воздушных и гидравлических вяжущих веществах. Это позволит существенно изменить внешний облик фасадов зданий и повысить их долговечность за счёт расширения производства нового класса самоочищающихся отделочных изделий и покрытий. В Риме возведена в 2003 г. по проекту американского дизайнера Ричарда Мейера, а

осуществить его замысел помогла итальянская компания Centro Technico di Gruppo.

Для строительства этого объекта, итальянские специалисты компании выбрали цемент, изготовленный ими по новой нанотехнологии - TX Active®. В состав этого цемента входят наночастицы диоксида титана (TiO₂). Благодаря фотокатализу, поверхность из такого цемента может сама собой очищаться. Происходит это так: когда солнечные лучи касаются стен здания, диоксид титана, входящий в их состав, действует как катализатор и ускоряет химические реакции. Загрязнения самой различной природы – бактерии, споры бактерий, плесень, которыми покрыты стены любого здания, просто разлагаются на воду, кислород и соли в присутствии катализатора. Еще один экспериментальный проект – Большой национальный театр в Пекине. Его автор – француз Поль Андре. Стеклопанная поверхность купола этого объекта всегда прозрачна, т.к. покрыта тонкой пленкой из катализатора TiO₂, благодаря которому под действием фотокатализа купол самоочищается.

Патент РФ № 2399589. http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet

Рассмотрим способ получения дисперсий TiO₂ в форме наночастиц. Дисперсии, полученные указанным способом, и придание с помощью дисперсии TiO₂ самоочищающихся свойств. (Патентообладатель: КОЛОРОББИЯ ИТАЛИЯ С.П.А. (ИТ). Италия). В водной матрице порошкообразный материал должен быть диспергирован и, возможно, смешан с добавками для улучшения адгезии к поверхности. Однако это вызывает коагуляцию частиц, что делает невозможным сохранить активность и фотокаталитическую эффективность исходного материала. Более того, через некоторое время наночастицы TiO₂ в таких дисперсиях имеют тенденцию оседать на дно контейнеров, в которых они хранятся, создавая дополнительную проблему сохранения стабильности во время хранения. Следовательно, необходимо подобрать условия способа, которые позволят получать стабильные дисперсии наночастиц диоксида титана. 11 Композиция для изготовления фотокаталитического покрытия на основе нанокристаллического диоксида титана со средним размером частиц 5-100 нм и с удельной площадью поверхности 10-300 м²/г, воды и стабилизатора, отличающаяся тем, что композиция имеет следующий состав, масс. %: TiO₂ 1-10/ H₂O 85-98/ стабилизатор 1-5 и получается при перемешивании диоксида титана, воды и стабилизатора в смеси. При воздействии на полученную смесь ультразвука получается дисперсия.

Преимущества дисперсий этого типа очевидны, и связаны они с однородностью и фотокаталитической эффективностью покрытий, которые могут быть достигнуты одновременно.

Патент РФ № 2477257. http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet

Рассмотрим предлагаемую композиция для изготовления фотокаталитического покрытия на основе нанокристаллического диоксида титана со средним размером частиц 5-100 нм и с удельной площадью поверхности 10-300 м²/г, воды и стабилизатора, отличающаяся тем, что композиция имеет следующий состав, мас. %: TiO₂ 1-10, H₂O 85-98, стабилизатор 1-5, а нанокристаллический диоксид титана имеет фазовый состав, на 50-100% состоящий из кристаллической модификации «анатазной формы диоксида титана».

Технология изготовления композиции заключается в перемешивании диоксида титана, воды и стабилизатора и воздействии на полученную смесь ультразвука.

Технология отличается тем, что предварительно в течение не менее пяти мин перетирают смесь из диоксида титана, стабилизатора и воды. Воду берут в количестве не более 10% от общего ее объема. Перетир осуществляют до однородной пастообразной массы, в которую при непрерывном перемешивании добавляют оставшееся количество воды, а затем осуществляют воздействие ультразвука с рабочей частотой 35 кГц и мощностью генератора 50 Вт в течение не более 15 мин при комнатной температуре. Технология получения фотокаталитического покрытия на стеклянной подложке с использованием полученной композиции заключается в погружении подложки в композицию, её высушивании при комнатной температуре и 12 прокаливании в атмосфере воздуха при температуре в диапазоне 300-600°C и охлаждении. При этом, поверхность стеклянной подложки перед нанесением на неё покрытия предварительно обрабатывают свежеприготовленным раствором, полученным из концентрированной серной кислоты и 30%-ного раствора пероксида водорода в объемном соотношении H₂SO₄:H₂O₂=7:3, после чего промывают дистиллированной водой до pH 6-7 и подвергают ультразвуковой обработке с рабочей частотой 35 кГц и мощностью генератора 50 Вт в течение 5-30 мин при комнатной температуре. Затем стеклянную подложку погружают в приготовленную композицию в течение не менее 5 мин, высушивают в течение не менее 24 ч в присутствии влагопоглотителя и прокаливают в атмосфере воздуха в

течение 10-15 мин, а нагрев и охлаждение проводят со скоростью не более 1,5°С/мин. При этом, в качестве влагопоглотителя используют CaCl_2 . Выбирая новации, инвесторы стремятся обеспечить гарантию, не только возврата вложенных средств, но и получения дохода. Важным фактором при принятии решений о финансировании является период, в течение которого будут возмещены расходы, кинетика расхода ресурсов, а также время, необходимое для получения расчетной прибыли.

Применение в строительной практике функциональных добавок позволило заметно снизить трудоемкость и повысить качество строительных и отделочных работ [1-7].

На что следует обратить внимание? Существуют наночастицы диоксида титана анатазной и рутильной формы. Анатазная форма диоксида титана имеет пирамидальную форму кристалла, и обладает однородностью и фотокаталитической эффективностью покрытий. Рутильная форма наночастиц диоксида титана имеет сдвоенную по основанию пирамидальную форму кристалла, и усиливает прочность «нано» материала.

Среди таких добавок появилась отечественная новинка [8]. Сотрудники Лаборатории клеточных и микробных биотехнологий ПГНИУ в сотрудничестве с Институтом экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН впервые получили наноцеллюлозу биотехнологическим способом.

Современные полимерные материалы, в том числе целлюлозные и целлюлозосодержащие, являются сложными гетерогенными (многокомпонентными и многофазными) системами, свойства которых определяются химическим строением компонентов, характером и интенсивностью взаимодействия между ними, а также микро- и макроструктурой материала. Одним из перспективных путей регулирования этих характеристик и, как следствие, направленного изменения свойств целлюлозосодержащих композиционных материалов является использование в качестве модифицирующего компонента наноразмерных элементов структуры целлюлозы - нанокристаллической и нанофибриллярной целлюлозы [9].

Наноцеллюлоза обладает уникальным свойством псевдопластичности — она вязка в обычных условиях, ведёт себя, как жидкость при механическом воздействии, и сверхпрочна в твердом состоянии. «Структура этого материала представлена плотно упакованным массивом игловидных кристаллов [8].

Функциональные добавки (полупродукты) для производства продукции на основе вяжущих веществ поставляют на российский рынок, в основном, отечественные партнеры. К таким добавкам относятся эфиры целлюлозы, релаксационные полимерные порошки, акриловые дисперсии, синтетические латексы, порошковые полимеры.

Технология получения модифицированных строительных смесей должна гарантировать точное дозирование небольших количеств функциональных добавок, их равномерное введение и распределение по всей массе смеси в скоростном смесителе.

На производстве большинство предприятий средней мощности вводят функциональные добавки вручную из небольших рабочих бункерочков, нанодобавки вводят в виде премиксов (см. рис. 1.)



Рис. 1 Рабочие малые бункера для добавок



Рис. 2. Пневмовесы

На рис. 1 представлены расходные бункерочки для добавок:

1. Водоудерживающая добавка.
2. Ускоритель твердения цемента. Применяется в процентном соотношении от веса вяжущего вещества.
3. Водоудерживающая неионогенная добавка. Она удерживает воду, замедляет быстрый переход воды в абсорбирующий субстрат, повышает адгезионные свойства в строительных растворах на основе цемента, придает равномерную консистенцию, хорошую удобоукладываемость, длительное открытое время, равномерное схватывание, превосходное отверждение и адгезию.
4. Релаксационный порошковый полимер.
5. Эффективным модификатором строительной смеси является комплексная минерально-химическая добавка, применяемая в бетонах с высокими требованиями по прочности, морозостойкости и

водонепроницаемости. Премикс включает в себя в качестве компонентов вещественного состава пористый тонкодисперсный минеральный компонент, различные виды водоудерживающих добавок, пластификаторов, воздухововлекающих компонентов и антивспенивающих добавок.

Все полупродукты премикса и строительной смеси подают на пневмовесы, а затем транспортируют (см. рис. 3 и 4) в скоростной смеситель и подают на производство, а также на упаковку при продаже продукции на сторону.



Рис. 3. Виброжелоб и шнековый питатель. Рис.4. Система подачи полупродуктов.

Смешивание исходных компонентов осуществляется порционно в двух интенсивных смесителях периодического действия, объемом 2000 л.

Оборудование для дозирования добавок располагается под бункерами добавок и включает в себя многокомпонентные бункерные весы (служат для поочередного взвешивания добавок), винтовые конвейеры (служат для дозированной подачи добавок в весы).

Смесители размещаются под дозаторами. Исходные компоненты из дозаторов поступают в смесители под действием собственного веса.

Загрузка всех исходных компонентов происходит одновременно – количество загрузочных патрубков на корпусе каждого смесителя соответствует количеству подключенных к нему дозаторов. Все загрузочные патрубки оборудованы дисковыми затворами, которые исключают возможность воздействия перемешиваемых материалов на весоизмерительное оборудование в процессе работы. Отгрузка готовой продукции на сторону осуществляется в таре.

Применение водоудерживающих микро- и нано- добавок в составах строительных смесей позволяет изменять в широких пределах их технологические свойства. Контролируют эффективность работы добавок

по следствиям их действий в составе строительных смесей. При этом контролируют основные показатели: скорость смачивания, степень водоудержания, открытое время, прочность на отрыв.

Накопленный опыт применения смешанных функциональных добавок, в том числе водоудерживающих, в технологии производства строительных смесей на предприятиях в различных географических районах России позволяет сделать технически и экономически грамотный выбор.

Оценивая существующую ситуацию на региональных рынках потребления цемента, можно отметить следующие тенденции. Традиционно, Москва и Московская область потребляла и потребляет 23% общего объёма российского производства цемента, который производят заводы Центрального экономико-географического района страны.

В Северо-Кавказском районе объём потребления цемента снизился с 8% до 6%, в Уральском районе - с 12% до 5%, в Поволжском районе с 14% до 3%. Как изменился ассортимент и рецептуры строительных смесей и товарных бетонов?

Вещественный состав смесей включает в себя местные природные и техногенные (Курская, Кемеровская, Пермская области) активные минеральные добавки в количестве 40-70% в пересчёте на бездобавочный цемент с сохранением заданных строительно-технических характеристик.

Выбор совместимых между собой минеральных добавок, как компонентов вещественного состава смесей, должен производиться на основе фундаментальных исследований отраслевых институтов, выполненных в прежние годы с конкретной проверкой данных на собственном сырье.

Для обеспечения заданных свойств функциональные добавки должны вводиться в рецептуру строительных смесей в оптимальном количестве.

При выборе данного направления работ был выполнен патентный поиск.

Была проанализирована патентная документация на способы производства микро- и нано- целлюлозы.

Патенты РФ: **2505545** / Закрытое акционерное общество "Инновационный центр "Бирюч" / Способ получения наноцеллюлозы / действующий.

Патенты РФ: **2501810** / Закрытое акционерное общество "Инновационный центр "Бирюч" / Способ получения микроцеллюлозы / действующий.

Патенты РФ: **2458081** / ТЕЙДЖИН АРАМИД Б.В. (NL) / ЧАСТИЦА, СОДЕРЖАЩАЯ МАТРИЦУ И РАДИКАЛЬНЫЙ ИНИЦИАТОР / действующий.

Патенты РФ: **2395636** / Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН (ИХХТ СО РАН) (RU) / СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ АВТОГИДРОЛИЗОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ / недействующий с 14.07.2013.

Патенты РФ: **2281993** / Васильев Владимир Александрович (RU) / Васильев Владимир Александрович (RU) Способ получения микрокристаллической целлюлозы / недействующий с 12.02.2007.

Патенты РФ: **2528261** / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (RU) / СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ / действующий.

Патенты РФ: **2519257**, ИННВЕНТИА АБ (SE) / СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ МОДИФИКАЦИЮ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН / действующий.

Таблица

Случай	Пульпа	КМЦ	Анионная степень замещения	Катионная степень замещения	Внутренняя вязкость КМЦ [dl/r]	Добавленное количество КМЦ [mg/r]	Прививка/температура [°C]	Общая плотность заряда [μeq./r]	Присоединенное количество КМЦ [mg/r]	Засорение	Получение МФС геля
A	Сульфитная	-	-	-	-	0	нет	50.2	0	да	нет
B	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	10	да/120	60.9	10.7	да	нет
C	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	20	да/120	89.3	19.5	нет	да
D	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	40	да/120	124.7	40.5	нет	да
E	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	80	да/120	173.4	80.4	нет	да
F	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	120	да/120	231.3	113.4	нет	да
G	Растворяющая	-	-	-	-	0	нет	30.3	0	да	нет
H	Растворяющая	амфотерная	0.65	0.048	2.0	80	да/120	164.5	80.2	нет	да
I	Сульфитная	амфотерная	0.65	0.048	2.0	10	да/20	50.9	0	да	нет
J	Сульфитная	анионная	0.57		1.4	80	да/120	115.3	23.7	да	нет
K	Растворяющая	анионная	0.57		1.4	80	да/120	107.8	28.2	нет	нет
L	Сульфитная	анионная	0.4		15	80	да/120	177.3	61.6	нет	да

Патенты РФ: **2298562** / Государственное учреждение Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (RU) / СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ / действующий. С 20.12.2010 смена собственника. Вид лицензии*: НИЛ

Лицензиат: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-технологическое предприятие Института химии Коми НЦ УрО РАН"

Договор № РД0035103 зарегистрирован 15.04.2008

Патенты РФ: **2494109** / Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации (RU) / СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОГЕЛЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ / не действует с 22.09.2013.

Технология относится к химической переработке целлюлозосодержащего сырья.

В частности к способам получения гидрогеля *нанокристаллической* целлюлозы, и может быть использовано при производстве полифункциональных композиционных материалов, реологических модификаторов в буровых и цементных растворах, биоразлагаемых полимерных материалов, загустителей, регуляторов вязкости, стабилизаторов красок и эмульсий, в фармацевтической, медицинской, пищевой, парфюмерной и в других областях промышленности.

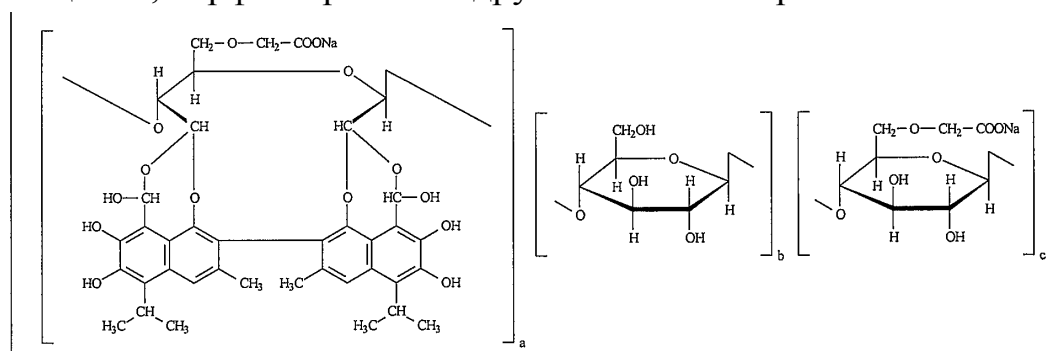


Рис. 5. Структурная формула натриевой карбоксиметилцеллюлозы с сополимером.

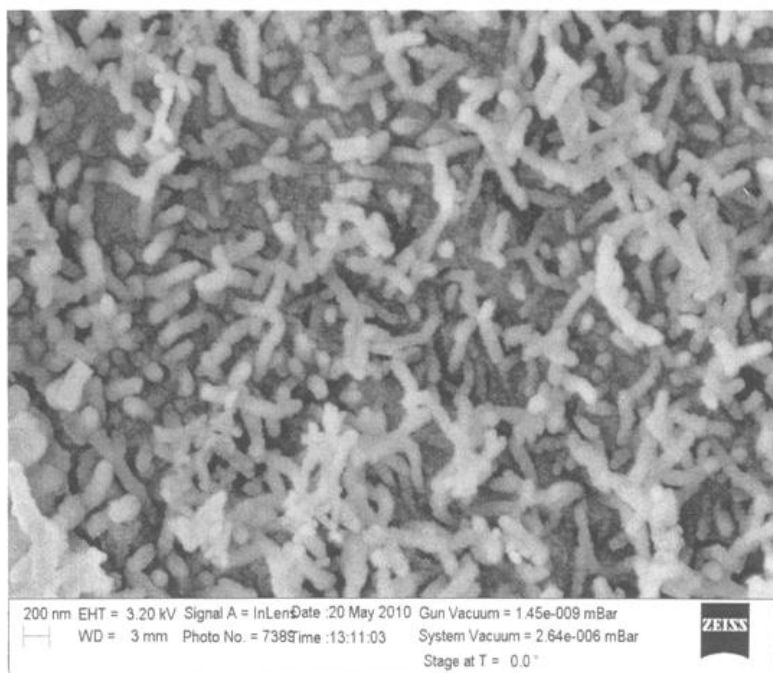


Рис.6. Электронномикроскопическое изображение нанокристаллической целлюлозы (вискеров), полученное на сканирующем туннельном электронном микроскопе (СТЭМ) LEO SUPRA 25.

Анализ вышеперечисленных патентов позволил сделать выводы о перспективе широкого развития производства с применением микро- и нано- целлюлозы в технологии получения механоактивированных добавок для строительных смесей. Фактически патентная информация, упреждает будущее развитие отрасли на двадцать лет.

Особый интерес представляет диссертационная работа Короткова Алексея Николаевича, защищённая в 2011 году [9].

На основе различных целлюлозных волокон могут быть получены препараты нанокристаллической целлюлозы (НКЦ), прочность которой сопоставима с прочностью углеродных нанотрубок. Огромная площадь поверхности, высокая механическая прочность и повышенная химическая реакционная способность нанокристаллической целлюлозы определяют широкий спектр ее применения:

1. Впервые установлены закономерности процесса деструкции различных целлюлозосодержащих материалов при воздействии на них у-излучения и ультразвука различной мощности. Выявлены условия, при которых полученные наноматериалы обладают комплексом специфических физико-химических свойств.
2. Установлено, что деструктирующее действие у-излучения по отношению к целлюлозе в процессе выделения наночастиц целлюлозы возрастает в диапазоне доз 0-20 Мрад, а затем постепенно убывает, начиная с дозы в 30 Мрад, при этом глубина деструкции целлюлозы зависит от степени кристалличности исходной целлюлозы.
3. Проведена оценка степени полимеризации и функционального состава нанокристаллической целлюлозы, выделенной из различного сырья. Показано, что степень полимеризации наноцеллюлозы составляет 80-140 и вдвое ниже значений «предельной» степени полимеризации микрокристаллической целлюлозы, полученной путем гидролитической деструкции, а содержание карбонильных и карбоксильных групп наиболее существенно возрастает в результате действия ионизирующего излучения.
4. Впервые из различных целлюлозосодержащих материалов выделены целлюлозные наносферы с помощью кислотного гидролиза и дальнейшего коллоидного диспергирования без использования щелочного гидролиза и ультразвуковой обработки.
5. Определены условия, обеспечивающие получение наноцеллюлозы в виде низкоконцентрированных (гель 1) и высококонцентрированных (гель 2) дисперсий асимметрических частиц размером 25-50 нм на 150-200 нм и 25120 нм на 150-900 нм соответственно и дисперсий целлюлозных наносфер размером 25-300 нм.
6. Исследованы реологические свойства полученных целлюлозных нанодисперсий и композиций, содержащих добавки наноцеллюлозы. Установлена зависимость реологических характеристик

125 дисперсий наноцеллюлозы различного типа от концентрации дисперсной фазы, формы наночастиц и взаимодействия с компонентами рабочих составов.

7. Исследована возможность модифицирования различных видов бумаги дисперсиями нанокристаллической целлюлозы путём пропитки готовой бумаги и введения в бумажную массу и меловальные композиции НКЦ. Установлена зависимость физико-механических характеристик бумаги от размера наночастиц целлюлозы.

8. Показано, что использование нанокристаллической целлюлозы в качестве регулятора текучести и водоудерживающей способности позволяет получить покровные композиции для мелования бумаги с улучшенными реологическими параметрами, обеспечивающими повышение прочности поверхности, высокую гладкость поверхности и хорошее красковосприятие.

9. Установлено, что введение геля 1 в бумажную массу приводит к повышению начальной влагонепроницаемости бумажного полотна на 23-50%, использование геля 2 менее эффективно в сравнении с введением такого же количества геля 1.

10. Исследована возможность применения нанокристаллической целлюлозы для модифицирования древесно-слоистых пластиков. Показано, что введение в состав клея гидрогеля нанокристаллической целлюлозы позволяет получить композиционный материал с более высокими физико-механическими характеристиками: предел прочности при скалывании увеличивается на 5%, прочность и модуль упругости при изгибе на 10-15%.

В ходе выполнения собственных экспериментов в опытно-промышленном режиме расчёт пескобетонных смесей различных классов прочности выполняли в соответствии с рекомендациями СНиП 82-02-95 [2] с применением поправочных коэффициентов. Все составы были проверены и откорректированы в ходе практических подборов составов бетона на выбранном сырье. Принятые составы для каждой марки считали контрольными, а составы с комплексной механоактивированной добавкой – экспериментальными.

Наибольший экономический и технический эффекты для всех заводских составов достигли в случае применения механоактивации в технологии получения полифункциональной комплексной добавки, состоящей из двух

и более предварительно механоактивированных функциональных добавок различных классов (см. табл. 1).

За счет дополнительного помола премикса на основе цемента в виброцентробежной мельнице [1,3,4] была увеличена вдвое действующая поверхность вяжущего вещества и добавки для строительной смеси. (См. рис.3). Новизна опробованного способа заключалась в изготовлении способом механоактивации цементного концентрата (премикса) с комплексом водоудерживающих, уплотняющих, пластифицирующих, армирующих и противоморозных добавок. Полученный концентрат (различных рецептур) перемешивали в заводском смесителе с оставшейся частью рецептурного вяжущего вещества строительной смеси.

Рассмотрим комплексное воздействие водоудерживающих добавок на свойства строительных смесей.



Рис. 3. Виброцентробежная Мельница, 1,0 т/ч.

В.П. Кузьмина демонстрирует работу мельницы.

Структура искусственного камня различной толщины, полученного из строительных смесей, была оптимизирована в результате его уплотнения и снижения пористости ниже четырёх процентов при равномерном распределении мелких пор по объему. Высокое парциальное давление в мелких порах не позволяет воде замерзать при температуре ниже минус пятьдесят градусов Цельсия.

Полученные результаты были подтверждены при помоле в различных мельницах, но максимальный результат был достигнут в виброцентробежной мельнице. При этом увеличилась долговечность, морозостойкость и качество поверхности искусственных камней из строительных смесей.

Наноцеллюлоза — это наноразмерные волокна целлюлозы, ширина которых находится в пределах 5-20 нм, а длина — от 10 нм до нескольких мкм. Такие волокна обладают свойствами псевдопластичного и сверхпрочного состояния. При затворении водой имеет высокую степень смачивания и образует коллоидный строительный раствор, который не расслаивается и не образует осадок. Обладает повышенной вязкостью, образуя гелеподобную массу.

Использование в вышеописанной композиции добавок механоактивированного суперпластификатора С-3 позволило наиболее

эффективно стабилизировать зародыши новой фазы и снизить до 30% водопотребность строительной смеси. При этом значительно снижается индукционный период твердения искусственного камня, который равнялся суткам при нормальной температуре и пяти суткам при отрицательной температуре без применения вышеуказанной добавки.

Например, при смешении цементной строительной смеси с водой затворения при одинаковом содержании суперпластификатора С-3 подвижность бетонной смеси, содержащей механоактивированный суперпластификатор увеличилась до 40%, против смеси с обычным суперпластификатором С-3, что косвенно подтвердило теоретические выкладки авторов монографии [6] о том, что образовался двойной электрический слой. При этом скольжение жидкости происходит за пределами неподвижного адсорбционного слоя воды. Высокая однородность полученной строительной смеси по составу позволяет создать тонкие пленки воды на поверхности частиц твердой фазы.

Рассматривая пределы применения комплексных механоактивированных добавок от содержания вяжущих веществ в строительной смеси, следует отметить, что механоактивированная добавка увеличивает действующую поверхность между вяжущим веществом, заполнителем и наполнителем в различной степени.

Применение комплексной механоактивированной добавки в количестве менее 0,2 % является недостаточным для получения заданного комплекса свойств строительной смеси и бетонного камня. Экспериментальные работы, выполненные на производственных мощностях двух заводов Краснодарского края и Тульской области, подтвердили целесообразность идеи оснащения традиционных технологических линий дополнительной линией по приготовлению в производственном потоке наномодифицированных премиксов механохимическим способом. Приведённый способ изготовления премиксов даёт максимально выгодные технический и экономический результаты. Расход функциональных добавок снижается вдвое.

При выборе компоновочного решения помольного модуля целесообразно вспомнить, что наиболее энергоэкономичной является технологическая схема с раздельным измельчением компонентов добавки и последующим их гомогенным смешением.

Оценивая вышеизложенные данные, можно сделать выводы:

Применение механохимических технологий экономически и технически эффективно для импортозамещения всех компонентов вещественного состава строительных смесей на основе вяжущих веществ.

Механоактивация добавок различного назначения позволяет увеличить их рабочую поверхность в несколько раз, повысить их химическую активность в такой степени, что показатели качества строительных смесей улучшаются на 15% по сравнению со смесями на импортных добавках аналогичного назначения.

Эффективность производства строительных смесей можно значительно увеличить за счёт использования механоактивированного премикса с комплексной полифункциональной добавкой, содержащей нано целлюлозу. При этом предварительная механоактивация суперпластификатора С-3 повышает прочность цемента и смеси на марку.

Расчётная окупаемость затрат при использовании помольных модулей с виброцентробежной мельницей для получения механоактивированных полупродуктов для строительных смесей составляет два года при полной загрузке оборудования.

Для строительства специальных сооружений представляют интерес нанобетоны с уникальными характеристиками. Для увеличения плотности бетонов в их структуру могут быть введены наночастицы, а вяжущее будет усовершенствовано на квазиатомном уровне, что придаст бетону новые, совершенно уникальные свойства.

При введении сравнительно небольшого количества нанотрубок (в качестве нанофибр) с прочностью на разрыв, превышающей прочность стали в 100 раз, улучшаются механические характеристики нанобетона, в частности, прочность на сжатие – до 500 Н/мм^2 . Получается бетон прочнее обычной стали.

Конструкции из нанобетонов имеют значительно меньшую площадь поперечного сечения, больший пролет и весьма значительную долговечность за счёт высокой плотности бетона, которая препятствует распространению коррозии, как самого бетона, так и стальной арматуры при воздействии кислот, щелочей и их производных, в том числе при циклическом замораживании и оттаивании.

Известна технология получения наномодифицированного бетона (П РФ № 2421423). Технология относится к строительным материалам и может быть использовано для изготовления изделий из наномодифицированного бетона, как в гражданском, так и в промышленном строительстве.

Наномодифицированный бетон содержит портландцемент, глауконитовый песок, суперпластификатор «С-3» и воду, а в качестве наномодифицирующей добавки - золь кремниевой кислоты, полученный титрованием лимонной кислотой, с маточным раствором, при следующем соотношении компонентов, мас. %: портландцемент 18,65-22,93; глауконитовый песок 74,53-68,8; указанная добавка 0,005-0,02; суперпластификатор «С-3» 0,18-0,23; вода остальное. Способ получения наномодифицированного бетона включает перемешивание портландцемента, глауконитового песка и 2/3 воды с последующим добавлением суперпластификатора «С-3», натриевой соли полиэтиленполинафталинсульфокислоты, смешанного с оставшейся водой и указанной добавкой. Технический результат - повышение предела прочности при сжатии и уменьшение водопоглощения бетона.

В наномодифицированных бетонах, в качестве армирующего материала широко применяются промышленные отходы измельчённой базальтовой фибры (ГОСТ 4640-93 «Минеральная вата. Технические условия»). Фибру предварительно модифицируют способом последовательного смешения с едким натром в количестве 0,05 – 0,1%, а также водой в количестве 0,3 – 0,5%, предварительно смешанной с астраленом, в количестве от 0,0001 до 0,01% от массы фибры в зависимости от назначения нанобъекта. Срок хранения такой фибры – не более 3 месяцев. Наномодифицированные бетоны изготавливают по стандартной технологии. Особенность заключается в следующем: в бетономешалке производят сухое гомогенное и последовательное перемешивание цемента или другого вяжущего вещества с наномодифицированной фиброй в количестве от 1,5 до 20% от массы вяжущего материала в течение не менее 10 мин. Затем в герметичный бетоносмеситель подают последовательно перемешивая песок и крупный заполнитель. Перемешивание ведут до гомогенного состояния, затем вводят воду затворения, смешанную с функциональными добавками. После этого производят окончательное перемешивание бетона. При росте потребительских характеристик нанобетонов в 4 – 6 раз, их стоимость увеличивается не более чем на 10 – 20% по сравнению со стоимостью обычных нанобетонов. Это даёт основание предполагать бурный рост развития производства нанобетонов в ближайшем будущем. Для ограждения берегов канала в Нидерландах изготовили и успешно применили преднапряжённые шпунтовые сваи из УНПС (ultra high performance concrete). Стоимость 1 м³ УНПС значительно (до 4 раз)

превышала стоимость 1 м³ обычного бетона В65, однако на изготовление свай ушло только 35% объема обычного бетона в связи с существенным уменьшением их поперечного сечения. В сочетании с другими преимуществами УНРС стоимость всей конструкции шпунтового ограждения не вышла за рамки стоимости свайного ограждения из обычного бетона. Другой успешный пример включал в себя применение плиты из УНРС для пролетной части реконструируемого моста. УНРС создает столь высокое обжатие, что позволяет полностью исключить появление трещин при эксплуатационных нагрузках.

Технология (П РФ № 2196731) относится к химии неметаллических соединений, а именно к химии углерода, и, в частности, к получению многослойных углеродных наноструктур фуллероидного типа. Указанные структуры обладают высокой химической стабильностью при существенной пористости, а также высокой термобароустойчивостью и могут найти применение в различных отраслях производства.

Предложенные полиэдральные многослойные наноструктуры фуллероидного типа с межслоевым расстоянием 0,34 – 0,36 нм, со средним размером частиц 60 – 200 нм, насыпной плотностью 0,6 – 0,8 г/см³, пикнометрической плотностью $2,2 \pm 0,1$ г/см³, показателем термобароустойчивости к графитизации при 3000°С не менее 50 Кбар, рентгенографическим показателем графитизации 0,01 – 0,02 и удельным электрическим сопротивлением при давлении 120 МПа не более $2,5 \times 10^{-4}$ Ом·м, получают распылением графитового анода в плазме дугового разряда в атмосфере инертного газа.

Катодный осадок имеет плотную корку и рыхлую сердцевину. Корку катодного осадка измельчают и подвергают окислению в газовой фазе. Продукт окисления разделяют электрофлотацией. Отбирают всплывшую фракцию 100–300 нм, высушивают, смешивают с сухим гидроксидом, галогенидом, нитратом щелочного металла или их смесью. Жидкофазное окисление ведут в расплаве. Окисленный продукт снова разделяют электрофлотацией, нейтрализуют, промывают. Изобретение позволяет использовать ту часть катодного осадка, которая раньше не использовалась.

При этом выход целевого продукта – фуллеренов или нанотрубок – зависит от нескольких факторов, в частности, от поддержания межэлектродного расстояния на фиксированном уровне и от поддержания

минимального возможного тока дуги, необходимого для ее стабильного горения.

Случайное изменение этих параметров на несколько минут превращает катодный осадок в бесполезный твердый кусок запекшегося графита.

Реальный катодный осадок (катодный депозит) может представлять собой сложный агломерат, в центральной рыхлой части которого содержится до 10% масс нанотрубок, а в более плотной коре – преимущественно многообразные наноструктуры, которые считаются примесями, затрудняющими исследование и использование нанотрубок.

Некоторое количество указанных наноструктур есть и в центральной части катодного депозита. Эти частицы никто специально не выделял и не идентифицировал.

Наиболее близкой технологией являются многослойные наноструктуры фуллероидного типа – углеродные нанотрубки, полученные выделением из катодного осадка и имеющие широкий диапазон размеров.

Недостатком известных полиэдральных многослойных наноструктур является большое количество примесей и значительный разброс их параметров, а также то, что корка катодного осадка, содержащая некоторое количество таких наноструктур, не используется и считается отходом.

Техническая задача, на решение которой направлено заявляемое изобретение, состоит в выделении полиэдральных многослойных наноструктур фуллероидного типа как целевого продукта.

Выделенные полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа имеют следующие свойства:

межслоевое расстояние 0,34–0,35 нм, средний размер частиц 60–200 нм, насыпную плотность 0,6–0,8 г/см³, пикнометрическую плотность $2,2 \pm 0,1$ г/см³, показатель термобароустойчивости к графитизации при 3000°C не менее 50 Кбар, рентгенографический показатель графитизации 0,01–0,02, удельное электрическое сопротивление при давлении 120 МПа не более $2,5 \times 10^{-4}$ Ом·м.

Технология, далее, поясняется примерами, но не ограничено ими.

Электродуговой эрозией анодного графитового стержня сечением 100 мм² с графитовым катодом того же сечения при плотности тока 200 А/см² и падении напряжения на дуге 24 В в гелиевой атмосфере (давление He 70 торр) получают катодный осадок. Осадок представляет собой трубчатую бахромчатую структуру длиной около 120 мм и диаметром около 35 мм,

неоднородной плотности с рыхлой сердцевинной и плотной оболочкой (коркой) с внутренним диаметром 9–10 мм и толщиной около 2 мм.

Корку отделяют и измельчают до порошка со средней дисперсностью 200–800 нм. Порошок смешивают с 5 мас.% диспергированного нитрата калия и помещают во вращающуюся трубчатую печь, в которой проводят газофазное окисление при температуре 550 – 600°C.

После газофазного окисления порошок разделяют электрофлотацией, отбирая всплывающую фракцию дисперсностью 100 – 300 нм. Отобранную фракцию высушивают, смешивают с 5 мас. % сухого мелкодисперсного нитрата калия и помещают в расплав гидроксида калия, где подвергают жидкофазному окислению при температуре около 500°C.

Расплав охлаждают, растворяют в воде, мелкодисперсный продукт отделяют электрофлотацией, нейтрализуют кислотой, тщательно промывают на фильтре дистиллированной водой и переводят в дисперсию в органическом растворителе, например, диметилформамиде.

Продукт получают, как и в предыдущем примере, но он отличается тем, что жидкофазное окисление проводят в расплаве:

- смеси нитратов лития и натрия в эквимольном соотношении;
- хлоридов лития и калия эвтектического состава;
- хлорида калия и гидроксида натрия в соотношении 1:4.

Для определения физико-химических параметров продукт отделяют от растворителя и исследуют.

Полученные полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа имеют следующие показатели:

- межслоевое расстояние – 0,34–0,36 нм;
- средним размером частиц – 60–200 нм;
- насыпная плотность – 0,6–0,8 г/см³;
- пикнометрическая плотность – $2,2 \pm 0,1$ г/см³;
- показатель термобароустойчивости к графитизации при 3000°C – не менее 50 Кбар;
- рентгенографический показатель графитизации – 0,01–0,02;
- удельное электрическое сопротивление при давлении 120 МПа – не более $2,5 \times 10^{-4}$ Ом·м.

Технология позволяет использовать, как полезный продукт, ту часть катодного осадка, которая ранее шла в отход производства фуллеренов и нанотрубок.

Решению технической задачи снижения водопотребности бетонных и растворных смесей с органоминеральным модификатором, повышения сохраняемости подвижности бетонных и растворных смесей с комплексной добавкой посвящены ряд работ [1-4].

Способ обеспечения высоких прочностных характеристик строительных материалов с модификатором при любых условиях твердения предложен в технологии (П РФ № 2382004).

Поставленная техническая задача решается таким образом, что в органоминеральном модификаторе, содержащем дисперсный минеральный компонент и суперпластификатор, дисперсный минеральный компонент включает высокодисперсную активную пуццолановую добавку на основе кремнезема и не содержащий кремнезем и не обладающий пуццолановой активностью микронаполнитель при следующем соотношении компонентов, мас. %:

высокодисперсная активная

пуццолановая добавка

на основе кремнезема

25-51

не содержащий кремнезем

и не обладающий пуццолановой

активностью микронаполнитель

40-60

суперпластификатор

5-20

В качестве высокодисперсной активной пуццолановой добавки на основе кремнезема используют микрокремнезем, нанокремнезем, метакаолин, золу рисовой шелухи, золу-уноса, доменный гранулированный шлак или смесь указанных компонентов.

В качестве микронаполнителя органоминеральный модификатор содержит молотый известняк, молотый доломитизированный известняк, молотый доломит и другие природные и техногенные минеральные вещества, не содержащие кремнезем и не обладающие пуццолановой активностью.

В качестве суперпластификатора используют продукт поликонденсации β -нафталинсульфокислоты и формальдегида, сульфометилированную меламино-формальдегидную смолу, лигносульфонаты, поликарбоксилаты или смесь одного или нескольких указанных продуктов.

Технология получения органо-минерального модификатора включает в себя смешение указанных компонентов. Отличается тем, что взятые в заданном соотношении ингредиенты в сухом виде подаются в механический (шнековый, лопастный или иной другой) смеситель непрерывного или периодического действия, в котором осуществляется полная гомогенизация компонентов и уплотнение готового продукта до насыпной плотности не менее 650 кг/м^3 .

Между совокупностью существенных признаков технологии, достигаемых техническим результатом, существует причинно-следственная связь.

Использование в качестве минеральной добавки микрокремнезема (средний диаметр частиц $0,5 \text{ мкм}$) позволяет эффективно заполнить пустоты между зернами цемента (средний диаметр 30 мкм). В то же время остается большой разрыв в гранулометрии минеральных частиц при переходе от цемента к мелкому заполнителю (песку), характеризующемуся средним размером частиц $1\text{-}2 \text{ мм}$. Использование микронаполнителя с промежуточной дисперсностью ($100\text{-}200 \text{ мкм}$) позволяет заполнить пустоты на этом уровне микроструктуры и, соответственно, более эффективно использовать потенциал вяжущих свойств цемента и активной пуццолановой добавки.

Высокая дисперсность микрокремнезема обуславливает его повышенную водопотребность, компенсировать которую можно лишь введением суперпластификаторов. Сами по себе кремнеземсодержащие минеральные добавки адсорбируют весьма незначительные количества суперпластификатора [5], однако в присутствии гидrolитической извести, выделяющейся при гидратации портландцемента, микрокремнезем быстро взаимодействует с ней с образованием значительных количеств низкоосновных гидросиликатов кальция (CSH-фазы). Выделение из раствора CSH-фазы соответствует началу формирования первичной структуры цементного камня, т.е. потере подвижности. С другой стороны, гидросиликаты кальция способны адсорбировать значительные количества органических добавок; в результате содержание суперпластификатора в жидкой фазе цементных систем быстро понижается, что приводит к еще более быстрой потере подвижности. При наличии в системе не обладающего пуццолановой активностью микронаполнителя скорость образования CSH-фазы

снижается, соответственно замедляется и процесс потери подвижности по обоим механизмам.

Известно, что наличие и содержание вторичных гидросиликатов кальция сказывается и на многих свойствах цементного камня, т.е. на характеристиках затвердевших цементных материалов. С одной стороны, их наличие уплотняет структуру цементного камня и повышает прочность на сжатие. С другой стороны, CSH-фаза отличается повышенным содержанием физически связанной воды и пониженным - химически связанной воды [6]. В условиях низких значений В/Ц в бетонах это может приводить к эффекту «самовысушивания» и снижению прочностных показателей при гидратации в условиях пониженной влажности окружающей среды [7,8].

Более подробно техническая сущность технологии и достигаемые эффекты могут быть проиллюстрированы следующими примерами.

Проверку свойств органо-минеральных добавок по настоящей технологии проводили на бетонной смеси состава (кг/м³): цемент - 440, песок - 705, щебень - 1140, вода - до подвижности П5. Подвижность определяли по ГОСТ 10181.1, а прочность бетона различного возраста нормального хранения - по результатам испытаний образцов-кубов 10×10×10 см по ГОСТ 10180. Химический состав активных минеральных добавок приведен в табл.5.

Сравнительное влияние добавок по данной технологии, в части, водопотребности и плотности бетонных смесей, а также прочности бетона при сжатии приведены в табл.1, 2.

При низком содержании микрокремнезема (запредельный состав, №1) не обеспечивается достаточной степени заполнения пустот (объемная масса бетонной смеси ниже 2500 кг/м³) и не достигаются высокие прочностные характеристики бетона ($R_3 \leq 30$ МПа, $R_{28} < 70$ МПа). При содержании суперпластификатора в органо-минеральном модификаторе менее 5% (состав №6) заданная подвижность достигается при лишь высоком В/Ц и при этом не обеспечивается достаточное уплотнение бетонной смеси. При высоком содержании суперпластификатора (состав №8) проявляется выраженный эффект замедления гидратации и набора прочности. В обоих случаях не достигается требуемый уровень механической прочности ($R_{28} < 70$ МПа). Органо-минеральный модификатор во всем принятом интервале

составов обеспечивает высокие технологические характеристики бетонных смесей ($V/C \leq 0,34$, плотность $\geq 2500 \text{ кг/м}^3$) и механические характеристики бетонов ($R_3 > 30 \text{ МПа}$, $R_{28} > 70 \text{ МПа}$). Добавка, выбранная для сравнения, при наименьшем содержании суперпластификатора (строка 10) требует высокого расхода воды, а при наивысшем (строка 9) - замедляет набор ранней прочности, хотя в зрелом возрасте в обоих случаях обеспечивает высокую прочность ($R_{28} \geq 70 \text{ МПа}$).

При одинаковом содержании суперпластификатора: добавка по предлагаемой технологии и добавка для сравнения, характеризуются примерно одинаковым влиянием на водопотребность бетонных смесей, однако, существенно отличаются по влиянию на сохраняемость подвижности. Для выбранного состава модификатора потеря подвижности за 1 час составляет 3-4 см, а для сравнительного варианта - 7-9 см (т.е. сохраняемость подвижности по ГОСТ 40359-2003 - менее 1 часа).

В таблице 3 приведены значения прочности на сжатие образцов-кубов, твердевших в условиях камеры нормального твердения ($\phi=95\%$) и в лабораторном помещении ($\phi=60\%$). Если при высокой относительной влажности бетоны с предлагаемой добавкой и сравниваемой добавки показали примерно одинаковую прочность во все сроки испытаний, то при низкой влажности, уже начиная с 3 суток, в образцах с заводской добавкой-прототипом отмечалось заметное снижение прочности, прогрессирующее во времени.

Данные, приведенные в табл. 4, иллюстрируют примеры получения органо-минерального модификатора в промышленном механическом смесителе (периодического действия, 1 м^3 , лопастной) на основе микрокремнезёма, молотого известняка и различных суперпластификаторов. Во всех случаях (как при применении индивидуальных суперпластификаторов, так и их смесей) была достигнута требуемая насыпная плотность конечного продукта ($\geq 650 \text{ кг/м}^3$), а при использовании полученных органо-минеральных модификаторов достигалась заданная подвижность при невысоком водосодержании и высокая прочность в 28 суточном возрасте.

Приведенные примеры не исчерпывают всех возможных вариантов получения органо-минерального модификатора по предлагаемой технологии, и не полностью раскрывают технический потенциал модификатора при использовании его в бетонах и строительных

растворах, но наглядно демонстрируют возможности, обеспечиваемые данным модификатором по сравнению с существующими аналогами.

Таблица 1

№№	Состав добавки, масс. %				Характеристики бетонной смеси					Прочность бетона на сжатие, МПа		
	АПД	МН	СП	Вода	добавка, %	вода, л/м ³	В/Ц	ОК, см	Плотность кг/м ³	3 сут	7 сут	28 сут
1	20	75	5		10	158	0,36	21	2491	30	42	62
2	26	60	14		10	135	0,31	22	2520	39	65	74
3	41	52	7		10	146	0,33	21	2505	44	63	72
4	50	40	10		10	143	0,33	21	2507	45	66	75
5	51	43	6		10	148	0,34	20	2502	48	67	75
6	50	47	3		10	165	0,38	20	2483	37	54	63
7	38	42	20		10	140	0,32	22	2510	38	58	71
8	40	35	25		10	135	0,31	22	2508	31	52	67
9	51,9	-	45,5	2,6	10	128	0,29	22	2478	21	55	71
10	94,1	-	4,7	1,2	10	175	0,40	20	2480	38	67	70
Примечание: Взаимосвязь состава органоминерального модификатора и свойств бетонов												
АПД - активная пуццолановая добавка (микрокремнезем)												
МН - микронаполнитель												
СП - суперпластификатор												

Таблица 2

Влияние органо-минеральных модификаторов на сохранение подвижности бетонных смесей

№№	Состав добавки, масс. %			добавка, %	вода, л/м ³	В/Ц	ОК, см		
	АПД	МН	СП				5 мин	30 мин	60 мин
11	50	40	10	15	135	0,31	22	20	18
12	51	33	16	15	128	0,29	23	21	20
13	90	-	10	15	135	0,31	21	17	12
14	82	-	18	15	130	0,30	22	19	15

Кинетика твердения бетонов с органоминеральными модификаторами при разной относительной влажности.

Таблица 3

№№ по табл.2	Прочность на сжатие, МПа					
	при относительной влажности 95%			при относительной влажности 60%		
	3 сут	7 сут	28 сут	3 сут	7 сут	28 сут

11	40	70	80	40	69	78
12	35	69	83	35	68	82
13	43	72	81	40	68	72
14	39	70	82	37	67	74

Таблица 4

Влияние типа суперпластификатора на свойства органо-минерального модификатора

№№	состав модификатора, %				насыпная плотность, кг/м ³	дозировка, %	вода, л/м ³	ОК, см	плотность, кг/м ³	R ₂₈ , МПа
	АПД	МН	суперпластификатор							
			тип	%						
1	45	45	нафталинформальдегидный (НФ)	10	730	15	133	22	2513	81
2	51	37	меламинформальдегидный	12	720	15	130	22	2520	84
3	51	44	поликарбоксилатный (ПК)	5	670	10	120	21	2508	85
4	51	44	лигносульфонатный (ЛС)	5	660	10	131	20	2500	80
5	51	44	ПК+ЛС	5	670	10	125	21	2505	83
6	49	41	НФ+ЛС	10	700	10	128	21	2508	83

Таблица 5

Характеристика высоко дисперсных активных пуццолановых добавок

№№	Вид добавки	Массовая доля, %								п.п.п., %	Удельная поверхность, м ² /г
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃		
1	Микрокремнезем	93,0	0,8	0,7	0,2	0,6	0,6	1,0	0,2	1,9	16,8
2	Нанокремнезем	99,8	-	-	-	-	-	-	-	0,8	125
3	Зола-унос	54,1	22,1	7,7	5,1	0,7	0,3	5,1	0,2	4,7	0,65
4	Метакаолин	52,5	44,5	0,3	-	0,2	0,2	0,8	-	1,5	15,1
5	Доменный гранулированный шлак	35,0	13,1	0,7	41,4	7,1	0,3	0,3	1,0	1,1	0,44

Примеры реализации предлагаемой технологии:

Пример 1. Способ получения органо-минерального модификатора для бетонных смесей и строительных растворов включает в себя смешение высокодисперсной активной пуццолановой добавки на основе кремнезема, не содержащего кремнезем и не обладающего пуццолановой активностью микронаполнителя и суперпластификатора, взятых в сухом виде, в смесителе до полной гомогенизации с уплотнением готового продукта до насыпной плотности не менее 650 г/м³ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

указанная высокодисперсная активная	
добавка на основе кремнезема	25-51
указанный микронаполнитель	40-60
суперпластификатор	5-20

Пример 2. Способ по примеру 1, отличающийся тем, что в качестве указанной высокодисперсной активной добавки используют микрокремнезём, нанокремнезём, метакаолин, золу рисовой шелухи, золу-унос, доменный гранулированный шлак или смесь указанных компонентов.

Пример 3. Способ по примеру 1, отличающийся тем, что в качестве указанного микронаполнителя используют молотые известняк, доломитизированный известняк, доломит и другие природные или техногенные минеральные вещества, не содержащие кремнезем и не обладающие пуццолановой активностью.

Пример 4. Способ по примеру 1, отличающийся тем, что в качестве суперпластификатора используют продукт поликонденсации β -нафталинсульфокислоты и формальдегида, сульфометилированную меламиноформальдегидную смолу, лигносульфонаты, поликарбоксилаты или смесь одного или нескольких указанных продуктов.

Пример 5. Органоминеральный модификатор для бетонных смесей и строительных растворов, характеризующийся тем, что он получен способом по любому из примеров 1-4.

Предложенные российскими учёными способы наномодификации бетонов позволяют производить в промышленных объёмах ультравысокопрочные бетоны UHPC (ultra high performance concrete).

Для строительства специальных сооружений представляют интерес нанобетоны с уникальными характеристиками. Для увеличения плотности бетонов в их структуру могут быть введены наночастицы, а вяжущее будет усовершенствовано на квазиатомном уровне, что придаст бетону новые, совершенно уникальные свойства.

При введении сравнительно небольшого количества нанотрубок (в качестве нанофибр) с прочностью на разрыв, превышающей прочность стали в 100 раз, улучшаются механические характеристики нанобетона, в частности, прочность при сжатии – до 500 Н/мм². Получается бетон прочнее обычной стали.

Конструкции из нанобетонов имеют значительно меньшую площадь поперечного сечения, больший пролет и весьма значительную

долговечность за счёт высокой плотности бетона, которая препятствует распространению коррозии, как самого бетона, так и стальной арматуры при воздействии кислот, щелочей и их производных, в том числе при циклическом замораживании и оттаивании.

Известна технология получения наномодифицированного бетона (П РФ № 2421423). Технология относится к строительным материалам и может быть использовано для изготовления изделий из наномодифицированного бетона, как в гражданском, так и в промышленном строительстве.

При этом название нанобетон, обусловлено введением нанодобавки, но не получением бетона наноразмерного строения.

Наномодифицированный бетон содержит портландцемент, глауконитовый песок, суперпластификатор «С-3» и воду, а в качестве наномодифицирующей добавки - золь кремниевой кислоты, полученный титрованием лимонной кислотой, с маточным раствором, при следующем соотношении компонентов, мас. %: портландцемент 18,65-22,93; глауконитовый песок 74,53-68,8; указанная добавка 0,005-0,02; суперпластификатор «С-3» 0,18-0,23; вода остальное. Способ получения наномодифицированного бетона включает перемешивание портландцемента, глауконитового песка и 2/3 воды с последующим добавлением суперпластификатора «С-3», натриевой соли полиэтиленполинафталинсульфокислоты, смешанного с оставшейся водой и указанной добавкой. Технический результат - повышение предела прочности при сжатии и уменьшение водопоглощения бетона.

В наномодифицированных бетонах в качестве армирующего материала широко применяются промышленные отходы - измельчённой базальтовой фибры (ГОСТ 4640-93 «Минеральная вата. Технические условия»).

Фибру предварительно модифицируют способом последовательного смешения с едким натром в количестве 0,05 – 0,1%, а также водой в количестве 0,3 – 0,5%, предварительно смешанной с астраленом в количестве от 0,0001 до 0,01% от массы фибры в зависимости от назначения нанобетона. Срок хранения такой фибры – не более 3 месяцев. Наномодифицированные бетоны изготавливают по стандартной технологии. Особенность заключается в следующем: в бетономешалке производят сухое гомогенное и последовательное перемешивание цемента или другого вяжущего вещества с наномодифицированной фиброй в количестве от 1,5 до 20% от массы вяжущего материала в течение не менее 10 мин. Затем в герметичный бетоносмеситель подают последовательно

перемешивая песок и крупный заполнитель. Перемешивание ведут до гомогенного состояния, затем вводят воду затворения, смешанную с функциональными добавками. После этого производят окончательное перемешивание бетона.

При росте потребительских характеристик нанобетонов в 4 – 6 раз, их стоимость увеличивается не более чем на 10 – 20% по сравнению со стоимостью обычных бетонов. Это даёт основание предполагать бурный рост развития производства нанобетонов в ближайшем будущем.

Для ограждения берегов канала в Нидерландах изготовили и успешно применили преднапряжённые шпунтовые сваи из УНРС (ultra high performance concrete). Стоимость 1 м³ УНРС значительно (до 4 раз) превышала стоимость 1 м³ обычного бетона В65, однако на изготовление свай ушло только 35% объема обычного бетона в связи с существенным уменьшением их поперечного сечения. В сочетании с другими преимуществами УНРС стоимость всей конструкции шпунтового ограждения не вышла за рамки стоимости свайного ограждения из обычного бетона. Другой успешный пример включал в себя применение плиты из УНРС для пролетной части реконструируемого моста. УНРС создает столь высокое обжатие, что позволяет полностью исключить появление трещин при эксплуатационных нагрузках.

Технология (П РФ № 2196731) относится к химии неметаллических соединений, а именно к химии углерода, и, в частности, к получению многослойных углеродных наноструктур фуллероидного типа. Указанные структуры обладают высокой химической стабильностью при существенной пористости, а также высокой термобароустойчивостью и могут найти применение в различных отраслях производства.

Предложенные полиэдральные многослойные наноструктуры фуллероидного типа с межслоевым расстоянием 0,34 – 0,36 нм, со средним размером частиц 60 – 200 нм, насыпной плотностью 0,6 – 0,8 г/см³, пикнометрической плотностью $2,2 \pm 0,1$ г/см³, показателем термобароустойчивости к графитизации при 3000°C не менее 50 Кбар, рентгенографическим показателем графитизации 0,01 – 0,02 и удельным электрическим сопротивлением при давлении 120 МПа не более $2,5 \times 10^{-4}$ Ом·м, получают распылением графитового анода в плазме дугового разряда в атмосфере инертного газа.

Катодный осадок имеет плотную корку и рыхлую сердцевину. Корку катодного осадка измельчают и подвергают окислению в газовой фазе. Продукт окисления разделяют электрофлотацией. Отбирают всплывшую фракцию 100–300 нм, высушивают, смешивают с сухим гидрооксидом, галогенидом, нитратом щелочного металла или их смесью. Жидкофазное окисление ведут в расплаве. Окисленный продукт снова разделяют электрофлотацией, нейтрализуют, промывают. Изобретение позволяет использовать ту часть катодного осадка, которая раньше не использовалась.

При этом выход целевого продукта – фуллеренов или нанотрубок – зависит от нескольких факторов, в частности, от поддержания межэлектродного расстояния на фиксированном уровне и от поддержания минимального возможного тока дуги, необходимого для ее стабильного горения.

Случайное изменение этих параметров на несколько минут превращает катодный осадок в бесполезный твердый кусок запекшегося графита.

Реальный катодный осадок (катодный депозит) может представлять собой сложный агломерат, в центральной рыхлой части которого содержится до 10% масс нанотрубок, а в более плотной коре – преимущественно многообразные наноструктуры, которые считаются примесями, затрудняющими исследование и использование нанотрубок.

Некоторое количество указанных наноструктур есть и в центральной части катодного депозита. Эти частицы никто специально не выделял и не идентифицировал.

Наиболее близкими по технологии получения являются многослойные наноструктуры фуллероидного типа – углеродные нанотрубки, полученные выделением из катодного осадка и имеющие широкий диапазон размеров.

Недостатком известных полиэдральных многослойных наноструктур является большое количество примесей и значительный разброс их параметров, а также то, что корка катодного осадка, содержащая некоторое количество таких наноструктур, не используется и считается отходом.

Техническая задача технологии состоит в выделении полиэдральных многослойных наноструктур фуллероидного типа, как целевого продукта.

Выделенные полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа имеют следующие характеристики: межслоевое

расстояние 0,34–0,35 нм, средний размер частиц 60–200 нм, насыпную плотность 0,6–0,8 г/см³, пикнометрическую плотность $2,2 \pm 0,1$ г/см³, показатель термобароустойчивости к графитизации при 3000°C не менее 50 Кбар, рентгенографический показатель графитизации 0,01–0,02, удельное электрическое сопротивление при давлении 120 МПа не более $2,5 \times 10^{-4}$ Ом·м.

Технология далее поясняется примерами, но не ограничена ими.

Электродуговой эрозией анодного графитового стержня сечением 100 мм² с графитовым катодом того же сечения при плотности тока 200 А/см² и падении напряжения на дуге 24 В в гелиевой атмосфере (давление He 70 торр) получают катодный осадок. Осадок представляет собой трубчатую бахромчатую структуру длиной около 120 мм и диаметром около 35 мм, неоднородной плотности с рыхлой сердцевинной и плотной оболочкой (коркой) с внутренним диаметром 9–10 мм и толщиной около 2 мм.

Корку отделяют и измельчают до порошка со средней дисперсностью 200–800 нм. Порошок смешивают с 5 мас.% диспергированного нитрата калия и помещают во вращающуюся трубчатую печь, в которой проводят газофазное окисление при температуре 550 – 600°C.

После газофазного окисления порошок разделяют электрофлотацией, отбирая всплывающую фракцию дисперсностью 100 – 300 нм. Отобранную фракцию высушивают, смешивают с 5 мас. % сухого мелкодисперсного нитрата калия и помещают в расплав гидроксида калия, где подвергают жидкофазному окислению при температуре около 500°C.

Расплав охлаждают, растворяют в воде, мелкодисперсный продукт отделяют электрофлотацией, нейтрализуют кислотой, тщательно промывают на фильтре дистиллированной водой и переводят в дисперсию в органическом растворителе, например, диметилформамиде.

Продукт получают, как и в предыдущем примере, но он отличается тем, что жидкофазное окисление проводят в расплаве:

- смеси нитратов лития и натрия в эквимольном соотношении;
- хлоридов лития и калия эвтектического состава;
- хлорида калия и гидроксида натрия в соотношении 1:4.

Для определения физико-химических параметров продукт отделяют от растворителя и исследуют.

Полученные полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа имеют следующие показатели:

- межслоевое расстояние – 0,34–0,36 нм;
- средним размером частиц – 60–200 нм;
- насыпная плотность – 0,6–0,8 г/см³;
- пикнометрическая плотность – $2,2 \pm 0,1$ г/см³;
- показатель термобароустойчивости к графитизации при 3000°C – не менее 50 Кбар;
- рентгенографический показатель графитизации – 0,01–0,02;
- удельное электрическое сопротивление при давлении 120 МПа – не более $2,5 \times 10^{-4}$ Ом·м.

Технология позволяет использовать, как полезный продукт ту часть катодного осадка, которая ранее шла в отход производства фуллеренов и нанотрубок.

Решению технической задачи снижения водопотребности бетонных и растворных смесей с органоминеральным модификатором, повышения сохраняемости подвижности бетонных и растворных смесей с комплексной добавкой посвящены ряд работ [1-4].

Технология обеспечения высоких прочностных характеристик строительных материалов с модификатором при любых условиях твердения защищена (Патентом РФ № 2382004).

Поставленная техническая задача решается таким образом, что в органоминеральном модификаторе, содержащем дисперсный минеральный компонент и суперпластификатор, дисперсный минеральный компонент включает высокодисперсную активную пуццолановую добавку на основе кремнезема и не содержащий кремнезем и не обладающий пуццолановой активностью микронаполнитель при следующем соотношении компонентов, мас. %:

высокодисперсная активная	
пуццолановая добавка	
на основе кремнезема	25-51
не содержащий кремнезем	
и не обладающий пуццолановой	
активностью микронаполнитель	40-60
суперпластификатор	5-20

В качестве высокодисперсной активной пуццолановой добавки на основе кремнезема используют микрокремнезем, нанокремнезем, метакаолин, золу рисовой шелухи, золу-уноса, доменный гранулированный шлак или смесь указанных компонентов.

В качестве микронаполнителя органо-минеральный модификатор содержит молотый известняк, молотый доломитизированный известняк, молотый доломит и другие природные и техногенные минеральные вещества, не содержащие кремнезем и не обладающие пуццолановой активностью.

В качестве суперпластификатора используют продукт поликонденсации β -нафталинсульфокислоты и формальдегида, сульфометилированную меламино-формальдегидную смолу, лигносульфонаты, поликарбоксилаты или смесь одного или нескольких указанных продуктов.

Получение органо-минерального модификатора включает смешение указанных компонентов, отличающееся тем, что взятые в заданном соотношении ингредиенты в сухом виде подаются в механический (шнековый, лопастный или иной другой) смеситель непрерывного или периодического действия, в котором осуществляется полная гомогенизация компонентов и уплотнение готового продукта до насыпной плотности не менее 650 кг/м^3 .

Между совокупностью существенных признаков заявляемого изобретения и достигаемым техническим результатом существует причинно-следственная связь.

Использование в качестве минеральной добавки микрокремнезема (средний диаметр частиц $0,5 \text{ мкм}$) позволяет эффективно заполнить пустоты между зернами цемента (средний диаметр 30 мкм). В то же время остается большой разрыв в гранулометрии минеральных частиц при переходе от цемента к мелкому заполнителю (песку), характеризующемуся средним размером частиц $1\text{-}2 \text{ мм}$. Использование микронаполнителя с промежуточной дисперсностью ($100\text{-}200 \text{ мкм}$) позволяет заполнить пустоты на этом уровне микроструктуры и, соответственно, более эффективно использовать потенциал вяжущих свойств цемента и активной пуццолановой добавки.

Высокая дисперсность микрокремнезема обуславливает его повышенную водопотребность, компенсировать которую можно лишь введением суперпластификаторов. Сами по себе кремнеземсодержащие минеральные добавки адсорбируют весьма незначительные количества суперпластификатора [5], однако в присутствии гидrolитической извести, выделяющейся при гидратации портландцемента, микрокремнезем быстро взаимодействует с ней с образованием

значительных количеств низкоосновных гидросиликатов кальция (CSH-фазы). Выделение из раствора CSH-фазы соответствует началу формирования первичной структуры цементного камня, т.е. потере подвижности. С другой стороны, гидросиликаты кальция способны адсорбировать значительные количества органических добавок; в результате содержание суперпластификатора в жидкой фазе цементных систем быстро понижается, что приводит к еще более быстрой потере подвижности. При наличии в системе не обладающего пуццолановой активностью микронаполнителя скорость образования CSH-фазы снижается, соответственно замедляется и процесс потери подвижности по обоим механизмам.

Известно, что наличие и содержание вторичных гидросиликатов кальция сказывается и на многих свойствах цементного камня, т.е. на характеристиках затвердевших цементных материалов. С одной стороны, их наличие уплотняет структуру цементного камня и повышает прочность на сжатие. С другой стороны, CSH-фаза отличается повышенным содержанием физически связанной воды и пониженным - химически связанной [6]. В условиях низких значений В/Ц в бетонах это может приводить к эффекту «самовысушивания» и снижению прочностных показателей при гидратации в условиях пониженной влажности окружающей среды [7,8].

Более подробно техническая сущность изобретения и достигаемые эффекты могут быть проиллюстрированы следующими примерами.

Проверку свойств органо-минеральных добавок по настоящему изобретению проводили на бетонной смеси состава (кг/м³): цемент - 440, песок - 705, щебень - 1140, вода - до подвижности П5. Подвижность определяли по ГОСТ 10181.1, а прочность бетона различного возраста нормального хранения - по результатам испытаний образцов-кубов 10×10×10 см по ГОСТ 10180. Химический состав активных минеральных добавок приведен в табл.5.

Влияние добавок прототипа и по данной заявке на водопотребность и плотность бетонных смесей, а также прочность бетона на сжатие приведены в табл.1, 2.

При низком содержании микрокремнезема (запредельный состав, №1) не обеспечивается достаточная степень заполнения пустот (объемная масса бетонной смеси ниже 2500 кг/м³) и не достигаются высокие прочностные характеристики бетона ($R_3 \leq 30$ МПа, $R_{28} < 70$ МПа). При

содержании суперпластификатора в органо-минеральном модификаторе менее 5% (состав №6) заданная подвижность достигается при лишь высоком В/Ц и при этом не обеспечивается достаточное уплотнение бетонной смеси. При высоком содержании суперпластификатора (состав №8) проявляется выраженный эффект замедления гидратации и набора прочности. В обоих случаях не достигается требуемый уровень механической прочности ($R_{28} < 70$ МПа). Органо-минеральный модификатор во всем заявленном интервале составов обеспечивает высокие технологические характеристики бетонных смесей ($V/C \leq 0,34$, плотность ≥ 2500 кг/м³) и механические характеристики бетонов ($R_3 > 30$ МПа, $R_{28} > 70$ МПа). Добавка-прототип при наиминимальном содержании суперпластификатора (строка 10) требует высокого расхода воды, а при наивысшем (строка 9) - замедляет набор ранней прочности, хотя в зрелом возрасте в обоих случаях обеспечивает высокую прочность ($R_{28} \geq 70$ МПа).

При одинаковом содержании суперпластификатора добавка по предлагаемому изобретению и добавка-прототип характеризуются примерно одинаковым влиянием на водопотребность бетонных смесей, однако существенно отличаются по влиянию на сохраняемость подвижности. Для предлагаемого состава модификатора потеря подвижности за 1 час составляет 3-4 см, а для прототипа - 7-9 см (т.е. сохраняемость подвижности по ГОСТ 40359-2003 - менее 1 часа).

В таблице 3 приведены значения прочности на сжатие образцов-кубов, твердевших в условиях камеры нормального твердения ($\phi=95\%$) и в лабораторном помещении ($\phi=60\%$). Если при высокой относительной влажности бетоны с предлагаемой добавкой и добавкой-прототипом показали примерно одинаковую прочность во все сроки испытаний, то при низкой влажности, уже начиная с 3 суток, в образцах с заводской добавкой для сравнения отмечалось заметное снижение прочности, прогрессирующее во времени.

Данные, приведенные в табл.4, иллюстрируют примеры получения органо-минерального модификатора по заявке в промышленном механическом смесителе (периодического действия, 1 м³, лопастный) на основе микрокремнезёма, молотого известняка и различных суперпластификаторов. Во всех случаях (как при применении индивидуальных суперпластификаторов, так и их смесей) была достигнута требуемая насыпная плотность конечного продукта (≥ 650

кг/м³), а при использовании полученных органоминеральных модификаторов достигалась заданная подвижность при невысоком водосодержании и высокая прочность в 28 суточном возрасте.

Приведенные примеры не исчерпывают всех возможных вариантов получения органоминерального модификатора по предлагаемой технологии, и не полностью раскрывают технический потенциал модификатора при использовании его в бетонах и строительных растворах, но наглядно демонстрируют возможности, обеспечиваемые данным модификатором по сравнению с существующими аналогами.

Вещественный состав и технические характеристики бетона.

Таблица 1

№№	Состав добавки, масс. %				Характеристики бетонной смеси					Прочность бетона на сжатие, МПа		
	АПД	МН	СП	Вода	добавка, %	вода, л/м ³	В/Ц	ОК, см	Плотность кг/м ³	3 сут	7 сут	28 сут
1	20	75	5		10	158	0,36	21	2491	30	42	62
2	26	60	14		10	135	0,31	22	2520	39	65	74
3	41	52	7		10	146	0,33	21	2505	44	63	72
4	50	40	10		10	143	0,33	21	2507	45	66	75
5	51	43	6		10	148	0,34	20	2502	48	67	75
6	50	47	3		10	165	0,38	20	2483	37	54	63
7	38	42	20		10	140	0,32	22	2510	38	58	71
8	40	35	25		10	135	0,31	22	2508	31	52	67
9	51,9	-	45,5	2,6	10	128	0,29	22	2478	21	55	71
10	94,1	-	4,7	1,2	10	175	0,40	20	2480	38	67	70
Примечание: Взаимосвязь состав органо-минерального модификатора - свойства бетонов												
АПД - активная пуццолановая добавка (микрокремнезем)												
МН - микронаполнитель												
СП - суперпластификатор												

Таблица 2

Влияние органоминеральных модификаторов на сохранение подвижности бетонных смесей

№№	Состав добавки, масс. %			добавка, %	вода, л/м ³	В/Ц	ОК, см		
	АПД	МН	СП				5 мин	30 мин	60 мин
11	50	40	10	15	135	0,31	22	20	18
12	51	33	16	15	128	0,29	23	21	20
13	90	-	10	15	135	0,31	21	17	12
14	82	-	18	15	130	0,30	22	19	15

Таблица 3

Кинетика твердения бетонов с органо-минеральными модификаторами при разной относительной влажности

№№ по табл.2	Прочность на сжатие, МПа					
	при относительной влажности 95%			при относительной влажности 60%		
	3 сут	7 сут	28 сут	3 сут	7 сут	28 сут
11	40	70	80	40	69	78
12	35	69	83	35	68	82
13	43	72	81	40	68	72
14	39	70	82	37	67	74

Таблица 4

Влияние типа суперпластификатора на свойства органо-минерального модификатора

№№	состав модификатора, %				насыпная плотность, кг/м ³	дозиро вка, %	вода, л/м ³	ОК, см	плотн, кг/м ³	R ₂₈ , МПа
	АПД	МН	суперпластификатор							
			тип	%						
1	45	45	нафталинформальдегидный (НФ)	10	730	15	133	22	2513	81
2	51	37	меламинформальдегидный	12	720	15	130	22	2520	84
3	51	44	поликарбоксилатный (ПК)	5	670	10	120	21	2508	85
4	51	44	лигносульфонатный (ЛС)	5	660	10	131	20	2500	80
5	51	44	ПК+ЛС	5	670	10	125	21	2505	83
6	49	41	НФ+ЛС	10	700	10	128	21	2508	83

Таблица 5

Характеристика высоко дисперсных активных пуццолановых добавок

№№	Вид добавки	Массовая доля, %								п.п.п., %	Удельная поверхность, м ² /г
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃		
1	Микрокремнезем	93,0	0,8	0,7	0,2	0,6	0,6	1,0	0,2	1,9	16,8
2	Нанокремнезем	99,8	-	-	-	-	-	-	-	0,8	125
3	Зола-унос	54,1	22,1	7,7	5,1	0,7	0,3	5,1	0,2	4,7	0,65
4	Метакаолин	52,5	44,5	0,3	-	0,2	0,2	0,8	-	1,5	15,1
5	Доменный гранулированный шлак	35,0	13,1	0,7	41,4	7,1	0,3	0,3	1,0	1,1	0,44

Примеры реализации предлагаемой технологии:

Пример 1. Способ получения органоминерального модификатора для бетонных смесей и строительных растворов включает смешение высокодисперсной активной пуццолановой добавки на основе кремнезема, не содержащего кремнезем и не обладающего пуццолановой активностью микронаполнителя и суперпластификатора, взятых в сухом виде, в смесителе до полной гомогенизации с уплотнением готового продукта до насыпной плотности не менее 650 г/м³ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

указанная высокодисперсная активная	
добавка на основе кремнезема	25-51
указанный микронаполнитель	40-60
суперпластификатор	5-20

Пример 2. Способ по примеру 1, отличающийся тем, что в качестве указанной высокодисперсной активной добавки используют микрокремнезём, нанокремнезём, метакаолин, золу рисовой шелухи, золу-унос, доменный гранулированный шлак или смесь указанных компонентов.

Пример 3. Способ по примеру 1, отличающийся тем, что в качестве указанного микронаполнителя используют молотые известняк, доломитизированный известняк, доломит и другие природные или техногенные минеральные вещества, не содержащие кремнезем и не обладающие пуццолановой активностью.

Пример 4. Способ по примеру 1, отличающийся тем, что в качестве суперпластификатора используют продукт поликонденсации β-нафталинсульфоокислоты и формальдегида, сульфометилированную меламиноформальдегидную смолу, лигносульфонаты, поликарбоксилаты или смесь одного или нескольких указанных продуктов.

Пример 5. Органоминеральный модификатор для бетонных смесей и строительных растворов, характеризующийся тем, что он получен способом по любому из примеров 1-4.

В качестве высокодисперсной активной пуццолановой добавки на основе кремнезема используют микрокремнезем, нанокремнезем, метакаолин, золу рисовой шелухи, золу-уноса, доменный гранулированный шлак или смесь указанных компонентов.

В качестве микронаполнителя органоминеральный модификатор содержит молотый известняк, молотый доломитизированный

известняк, молотый доломит и другие природные и техногенные минеральные вещества, не содержащие кремнезем и не обладающие пуццолановой активностью.

В качестве суперпластификатора используют продукт поликонденсации β -нафталинсульфокислоты и формальдегида, сульфометилированную меламино-формальдегидную смолу, лигносульфонаты, поликарбоксилаты или смесь одного или нескольких указанных продуктов.

Получение органоминерального модификатора включает в себя смешение указанных компонентов, отличающееся тем, что взятые в заданном соотношении ингредиенты в сухом виде подаются в механический (шнековый, лопастный или иной другой) смеситель непрерывного или периодического действия, в котором осуществляется полная гомогенизация компонентов и уплотнение готового продукта до насыпной плотности не менее 650 кг/м^3 .

Между совокупностью существенных признаков заявляемого изобретения и достигаемым техническим результатом существует причинно-следственная связь.

Использование в качестве минеральной добавки микрокремнезема (средний диаметр частиц $0,5 \text{ мкм}$) позволяет эффективно заполнить пустоты между зернами цемента (средний диаметр 30 мкм). В то же время остается большой разрыв в гранулометрии минеральных частиц при переходе от цемента к мелкому заполнителю (песку), характеризующемуся средним размером частиц $1\text{-}2 \text{ мм}$. Использование микрозаполнителя с промежуточной дисперсностью ($100\text{-}200 \text{ мкм}$) позволяет заполнить пустоты на этом уровне микроструктуры и, соответственно, более эффективно использовать потенциал вяжущих свойств цемента и активной пуццолановой добавки.

Высокая дисперсность микрокремнезема обуславливает его повышенную водопотребность, компенсировать которую можно лишь введением суперпластификаторов. Сами по себе кремнеземсодержащие минеральные добавки адсорбируют весьма незначительные количества суперпластификатора [5], однако, в присутствии гидrolитической извести, выделяющейся при гидратации портландцемента, микрокремнезем быстро взаимодействует с ней с образованием значительных количеств низкоосновных гидросиликатов кальция (CSH-фазы). Выделение из раствора CSH-фазы соответствует началу

формирования первичной структуры цементного камня, т.е. потере подвижности. С другой стороны, гидросиликаты кальция способны адсорбировать значительные количества органических добавок; в результате содержание суперпластификатора в жидкой фазе цементных систем быстро понижается, что приводит к еще более быстрой потере подвижности. При наличии в системе не обладающего пуццолановой активностью микронаполнителя скорость образования CSH-фазы снижается, соответственно замедляется и процесс потери подвижности по обоим механизмам.

Известно, что наличие и содержание вторичных гидросиликатов кальция сказывается и на многих свойствах цементного камня, т.е. на характеристиках затвердевших цементных материалов. С одной стороны, их наличие уплотняет структуру цементного камня и повышает прочность на сжатие. С другой стороны, CSH-фаза отличается повышенным содержанием физически связанной воды и пониженным - химически связанной [6]. В условиях низких значений В/Ц в бетонах это может приводить к эффекту «самовысушивания» и снижению прочностных показателей при гидратации в условиях пониженной влажности окружающей среды [7,8].

Более подробно техническая сущность изобретения и достигаемые эффекты могут быть проиллюстрированы следующими примерами.

Проверку свойств органоминеральных добавок по настоящему изобретению проводили на бетонной смеси состава (кг/м³): цемент - 440, песок - 705, щебень - 1140, вода - до подвижности П5. Подвижность определяли по ГОСТ 10181.1, а прочность бетона различного возраста нормального хранения - по результатам испытаний образцов-кубов 10×10×10 см по ГОСТ 10180. Химический состав активных минеральных добавок приведен в табл.5.

Влияние добавок прототипа и по данной заявке на водопотребность и плотность бетонных смесей, а также прочность бетона при сжатии приведены в табл.1, 2.

При низком содержании микрокремнезема (запредельный состав, №1) не обеспечивается достаточная степень заполнения пустот (объемная масса бетонной смеси ниже 2500 кг/м³) и не достигаются высокие прочностные характеристики бетона ($R_3 \leq 30$ МПа, $R_{28} < 70$ МПа). При содержании суперпластификатора в органо-минеральном модификаторе менее 5% (состав №6) заданная подвижность достигается при лишь высоком В/Ц и при этом не обеспечивается

достаточное уплотнение бетонной смеси. При высоком содержании суперпластификатора (состав №8) проявляется выраженный эффект замедления гидратации и набора прочности. В обоих случаях не достигается требуемый уровень механической прочности ($R_{28} < 70$ МПа). Органо-минеральный модификатор во всем заявленном интервале составов обеспечивает высокие технологические характеристики бетонных смесей ($B/C \leq 0,34$, плотность ≥ 2500 кг/м³) и механические характеристики бетонов ($R_3 > 30$ МПа, $R_{28} > 70$ МПа). Добавка-прототип при наименьшем содержании суперпластификатора (строка 10) требует высокого расхода воды, а при наивысшем (строка 9) - замедляет набор ранней прочности, хотя в зрелом возрасте в обоих случаях обеспечивает высокую прочность ($R_{28} \geq 70$ МПа).

При одинаковом содержании суперпластификатора добавка по предлагаемому изобретению и добавка-прототип характеризуются примерно одинаковым влиянием на водопотребность бетонных смесей, однако существенно отличаются по влиянию на сохраняемость подвижности. Для предлагаемого состава модификатора потеря подвижности за 1 час составляет 3-4 см, а для прототипа - 7-9 см (т.е. сохраняемость подвижности по ГОСТ 40359-2003 - менее 1 часа).

В таблице 3 приведены значения прочности на сжатие образцов-кубов, твердевших в условиях камеры нормального твердения ($\phi=95\%$) и в лабораторном помещении ($\phi=60\%$). Если при высокой относительной влажности бетоны с предлагаемой добавкой и добавкой-прототипом показали примерно одинаковую прочность во все сроки испытаний, то при низкой влажности, уже начиная с 3 суток, в образцах с заводской добавкой-прототипом отмечалось заметное снижение прочности, прогрессирующее во времени.

Данные, приведенные в табл.4, иллюстрируют примеры получения органо-минерального модификатора по заявке в промышленном механическом смесителе (периодического действия, 1 м³, лопастный) на основе микрокремнезёма, молотого известняка и различных суперпластификаторов. Во всех случаях (как при применении индивидуальных суперпластификаторов, так и их смесей) была достигнута требуемая насыпная плотность конечного продукта (≥ 650 кг/м³), а при использовании полученных органо-минеральных модификаторов достигалась заданная подвижность при невысоком водосодержании и высокая прочность в 28 суточном возрасте.

Приведенные примеры не исчерпывают всех возможных вариантов получения органоминерального модификатора по предлагаемой технологии, и не полностью раскрывают технический потенциал модификатора при использовании его в бетонах и строительных растворах, но наглядно демонстрируют возможности, обеспечиваемые данным модификатором по сравнению с существующими аналогами.

ВЫВОДЫ:

1. На основании выполненного сравнительного анализа различных направлений развития строительных технологий, просматривается прорывное направление работ по получению нового цементного или гипсового 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.
5. Анализ патентов РФ не исчерпывает освещение проблем данного направления работ. Однако, он позволяет утверждать, что данные направления работ являются перспективными для внедрения полученных результатов в промышленное производство и массовое строительство для увеличения этажности зданий, срока их службы, снижения затрат на эксплуатацию жилого фонда, а также в строительство специальных сооружений, в том числе скважин для добычи углеводородов.

Ссылки:

1. Кузьмина В.П. Нанотехнологии в строительстве. Патентный обзор// НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: научный интернет-журнал 2009, N 3, с. 67-77. ISSN 2075-8545, N гос. Регистрации ФС 77-35813 от 31.03.2009 URL: <http://www.nanobuild.ru>
2. Перфилов В.А. Фибробетон ускоренного твердения / В.А. Перфилов, У.В. Алаторцева, А.А. Тюрин // Известия вузов. – Строительство. 2009. № 1. С. 48–51. Библиогр.: с. 51 (3 назв.) . ISSN 05336-105. 3. Российская национальная нанотехнологическая сеть. http://www.rusnanonet.ru/nanoindustry/construction/constr_application/bridge_fibro/
3. Кузьмина В.П.. Наномодифицированные фиброкомпозиционные материалы. Патентный обзор// НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: научный интернет-журнал 2010, N 5 (9), с. 89-98 ISSN 2075-8545, N гос. Регистрации ФС 77- 35813 от 31.03.2009 URL: <http://www.nanobuild.ru>
4. Кузьмина В.П. Нанодиоксид титана. Применение в строительстве. Патентный обзор// НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: научный интернет-журнал 2011, N 4 (14), с. 81-90. - ISSN 2075-8545, N гос. Регистрации ФС 77-35813 от 31.03.2009 URL: <http://www.nanobuild.ru>
5. Кузьмина В.П. Нанодиоксид кремния. Применение в строительстве. Патентный обзор// НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: научный интернет-журнал 2011, N 5 (15), с. 70-63 - ISSN 2075-8545, N гос. Регистрации ФС 77-35813 от 31.03.2009 URL <http://www.nanobuild.ru>
6. Кузьмина В.П. Механизмы воздействия нанодобавок на цементные продукты. Патентный обзор// НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: научный интернет-журнал 2011, N 6 (16), с. 06-12 - ISSN 2075-8545, N гос. Регистрации ФС 77-35813 от 31.03.2009 URL <http://www.nanobuild.ru>
7. Бабков В.В., Мохов В.Н., Капитонов С.М., Комохов П.Г.
8. Структурообразование и разрушение цементных бетонов. — Уфа, ГУП «Уфимский полиграфкомбинат», 2002 г. — 376 с.
9. 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».

10. 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).
11. 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)
12. В.Н. Лысцов, Н.В. Мурзин «Проблемы безопасности нанотехнологий», М., МИФИ, 2007г., 70 с., 22 рис., 9 табл.
13. 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").
14. В.П. Кузьмина Нанотехнологии в строительстве // Нанотехнологии в строительстве: Интернет-журнал № 1/2009. www.nanobuild.ru
15. В.П. Кузьмина Нанобетоны в строительстве // Нанотехнологии в строительстве: Интернет-журнал № 2/2009. www.nanobuild.ru
16. Комохов Павел Григорьевич (Россия, Санкт-Петербург, ПГУПС) «Применение нанотехнологий в строительном материаловедении. Нанотехнологии в производстве ячеистых бетонов»
17. Пат. 2331602 РФ МПК С04В 28/04 (2006.01) С04В 111/20 (2006.01) Высокопрочный бетон/ Коробов Николай Васильевич; Которая Ярослав Дмитриевич; Старчуков Дмитрий Сергеевич (RU). № 2007110008/03 заявлено 2007.03.19; опубл. 2008.08.20

18. Кузьмина В.П. Разработка рационального состава и исследование свойств бетонополимера: дисс. канд.техн.наук: 05.23.05. М. 1980. 196 с.

19. Пат. 2094404 РФ С1, 6 С04В7/52 Способ получения пластифицированных цементов/ Кузьмина В.П.; Кузьмина О.Н.; Лоскутов Б.А. № 97100772/03 заявлено 1997.01.27 Оpubл. 1997.10.27

20. 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.

21. Кузьмина В.П.. Механоактивация цементов. «Строительные материалы». 2006. № 5 Приложение Technology, 7/2005, с. 7-9.

https://cont.ws/post/234916/Aleksei_Smorchkov/ 29.03.2016/

Биотехнологи ПГНИУ разработали новый способ получения наноцеллюлозы, которая по своей прочности превосходит сталь.

23. Научная библиотека диссертаций и авторефератов disserCat <http://www.dissercat.com/content/poluchenie-nanochastits-tsellyulozy-iz-rastitelnogo-syrya-i-ikh-primenenie-dlya-modifitsirov#ixzz4d5RXLXRj>

Коротков Алексей Николаевич «Получение наночастиц целлюлозы из растительного сырья и их применение для модифицирования композиционных материалов», дис. к.х.н.

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