

Исследование характеристик наномодифицированных сухих строительных смесей

*Ведущий специалист Е.Е. Кривцов,
ООО «Пионер»;*

*к.ф.-м.н., заведующий кафедрой Н.М. Никулин;
заведующая лабораторией Е.В. Ясинская*;*

ГОУ Балтийский Федеральный Университет имени Иммануила Канта

Ключевые слова: сухие строительные смеси; фасадный клей; наномодификация; углеродные наноструктуры; углеродные нанотрубки.

Строительство сегодня является одной из самых динамично развивающихся отраслей народного хозяйства. Сдерживающим фактором успешного развития строительного бизнеса является дефицит отечественных строительных материалов, в частности, сухих строительных смесей (ССС), конкурентоспособных по сравнению с зарубежными аналогами. Использование промышленно выпускаемых СССР изменило облик строительных работ во всем мире благодаря интенсивному изучению влияния процесса наномодифицирования на свойства бетонов. [1-9]

В странах Западной Европы производство и применение сухих смесей в строительстве носит массовый характер. В пересчете на одного жителя производство сухих смесей составляет в Германии около 30 кг в год, а в Финляндии и Швеции около 20 кг; в Польше эта цифра составляет около 23 кг. В России объем потребления сухих смесей значительно ниже – немногим более 2 кг в год. Современное производство сухих смесей в России находится в стадии становления, но уже достигнуты определенные успехи. На территории России действует порядка 15 заводов на зарубежном оборудовании с производительностью 10-50 тыс. тонн смесей в год. Однако некачественный цемент, произведенный в России по старинной технологии на изношенном оборудовании, дорогостоящие импортные полимерные добавки и отсутствие отечественных качественных добавок тормозят дальнейшее развитие отрасли. Перспективным направлением решения актуальной проблемы выпуска конкурентоспособных строительных материалов является использование процесса наномодифицирования СССР на цементно-песчаной основе. В данной работе исследовались строительные материалы, полученные в процессе двухстадийного наномодифицирования: на первом этапе основные компоненты подвергались механоактивации (измельчению). На втором этапе в смесь добавлялись углеродные наноструктуры (фуллерены, нанотрубки, аморфный углерод).

Известно [10-12], что при добавке фуллеренов прочность на сжатие клеевых составов мало отличается от прочности механоактивированного материала, однако добавление углеродных наноструктур обеспечивает образование кристаллогидратов и формирование фибриллярной микроструктуры микронного размера, что является дополнительным фактором улучшения физико-механических характеристик СССР. Механизм влияния углеродных наноструктур на структуру и свойства СССР заключается в ускорении коагуляции частиц твердой фазы, уменьшении расклинивающего давления воды. Помимо этого, углеродные наноструктуры образуют фрактальные перколяционные сетки, способствующие определенному структурообразованию воды. Такое воздействие приводит к образованию поверхностно-активных ионов, к подщелачиванию раствора и росту эффективной концентрации пластификатора. Наноструктурирование воды затворения наномодификатором на основе углеродных наноструктур приводит к снижению вязкости цементного теста в 1,4-1,7 раза. При этом в смесях без наномодификатора была зафиксирована тенденция к повышению вязкости через 50-55 минут от начала затворения [13]. Выявились и другие положительные качества СССР, модифицированных углеродными наноструктурами: сократился расход воды, необходимой для затворения растворов, что повысило прочность строительных смесей на сжатие.

Многочисленные исследования показали, что измельчение цемента – действенный способ увеличения его прочности и скорости твердения [14], а увеличение удельной поверхности как инертных, так и вяжущих компонентов обуславливает увеличение их активности (реакционной способности), и, как следствие, получение бетонов, имеющих повышенную прочность, особенно в первые сутки твердения. Дробление исходного материала сопровождается снижением числа опасных дефектов в объеме, что приводит к возрастанию прочности, обусловленной межчастичным взаимодействием на уровне химических связей [15]. Измельченные до наноразмеров частицы диоксида кремния (SiO_2), основного компонента СССР, благодаря высокой поверхностной энергии более активно агрегируются, что позволило создать более прочные материалы с пониженным содержанием цементного или полимерного связующего [11], что, в свою очередь, привело к снижению себестоимости СССР. Как показали исследования, себестоимость наномодифицированного клеевого материала уменьшилась в 1,5-2,0 раза.

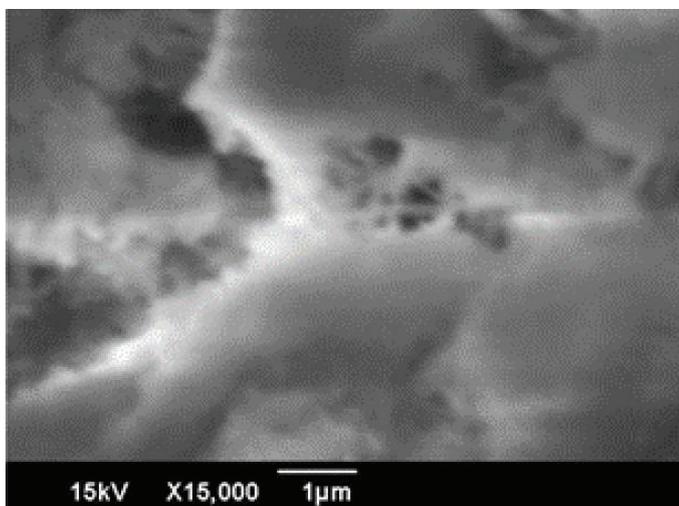
Кривцов Е.Е., Никулин Н.М., Ясинская Е.В. Исследование характеристик наномодифицированных сухих строительных смесей

Исследование влияния процесса наномодифицирования на физико-технические характеристики ССС было проведено в инновационном парке БФУ им. И. Канта (г. Калининград) совместно с ООО «СК «Пионер»». Механоактивация ССС осуществлялась в дезинтеграторе, который обеспечивал необходимую тонкость помола, разнофракционность, проточный способ размола и т.д. Эффективность измельчения оценивалась по результатам дисперсионного анализа. Размер и форму образующихся частиц оценивали как методом просева через стандартный набор сит, так и методом электронной сканирующей микроскопии.

Влияние домола компонентов смеси и модифицирующее действие углеродных наноструктур на свойства получаемых материалов оценивали по их трещиностойкости и прочностным характеристикам. Исследования физико-технических характеристик получаемых материалов производились в специализированных аккредитованных лабораториях по стандартным методикам. Результаты исследований показали, что введение УНТ в состав ССС приводило к заметным изменениям в структуре цементного камня. При этом цементный камень существенно упрочнялся: в 2–3 раза возрастала работа его разрушения.

На рис. 1 представлены сканы поверхности цементного камня до наномодификации (1а) и после механоактивации и добавления углеродных нанотрубок (УНТ). (Концентрация УНТ 0,005%) (1б), а на рис. 2 – структура клеевого материала на цементно-песчаной основе: исходного (2а) и домолотого, модифицированного УНТ (2б). Концентрация УНТ 0,005%.

а)



б)

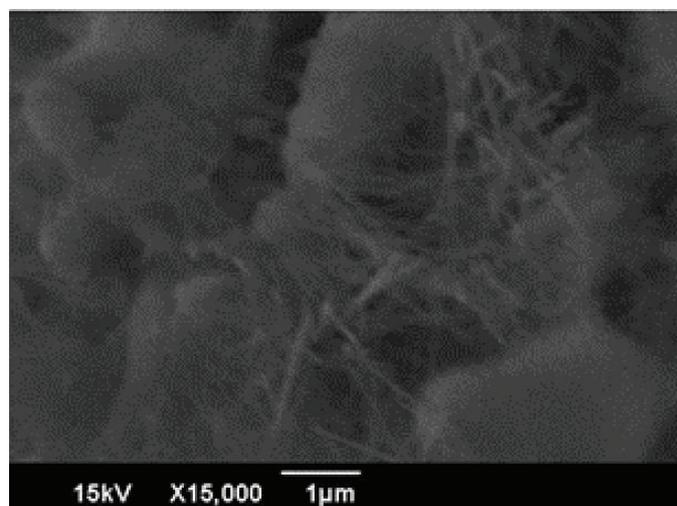
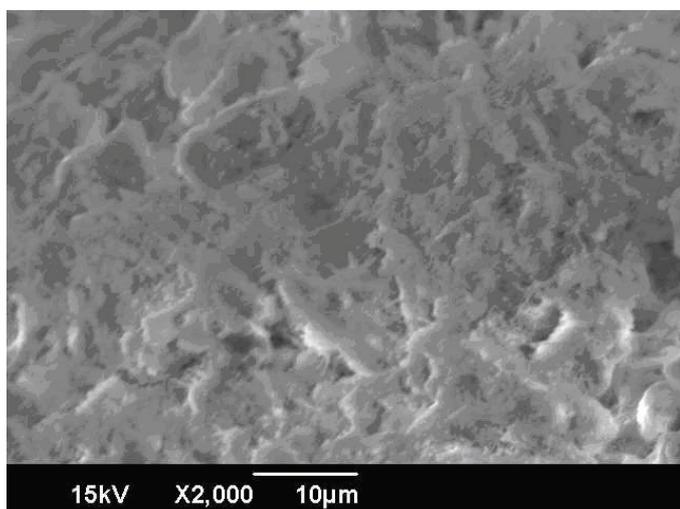


Рисунок 1. Структура цементного камня: до наномодификации (а) и домолотый, модифицированный УНТ (б). Концентрация УНТ 0,005%

а)



б)

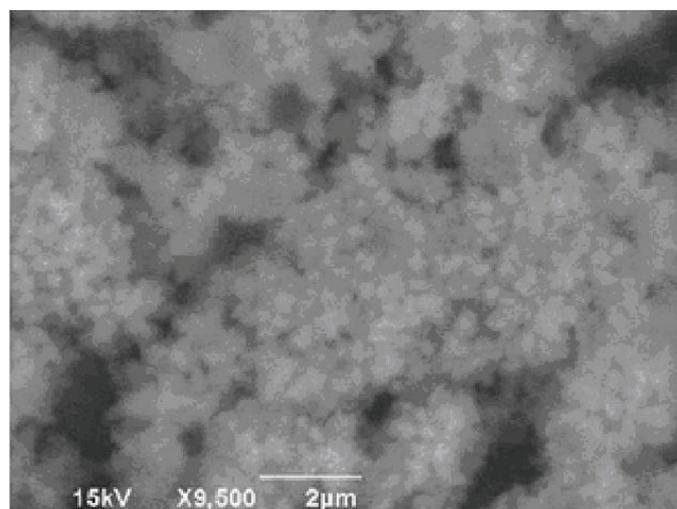


Рисунок 2. Структура клеевого материала на цементно-песчаной основе: исходного (а) и домолотого, модифицированного УНТ (б). Концентрация УНТ 0,005%

Из рисунков следует, что нанотрубки в цементном растворе ведут себя как «зародыши» кристаллов, но поскольку они имеют не точечную, а протяженную форму, кристаллы образуются вытянутые [1]. Разрастаясь, кристаллы переплетаются, частично прорастают друг в друга и образуют пространственную сеть, пронизывающую и связывающую в единое целое весь цементный камень (рис. 1).

На рис. 1а показана структура обычного цементного камня, а на рис. 1б – такой же цементный камень после введения 0,005% УНТ. Образцы изготовлены в один день. Сканирование проводилось на третий день с момента изготовления. Видно, что заполнение микропор за счет кристаллизации более плотное. Наблюдается и равномерный рост кристаллогидратов при твердении цемента (рис. 2б, рис. 3).

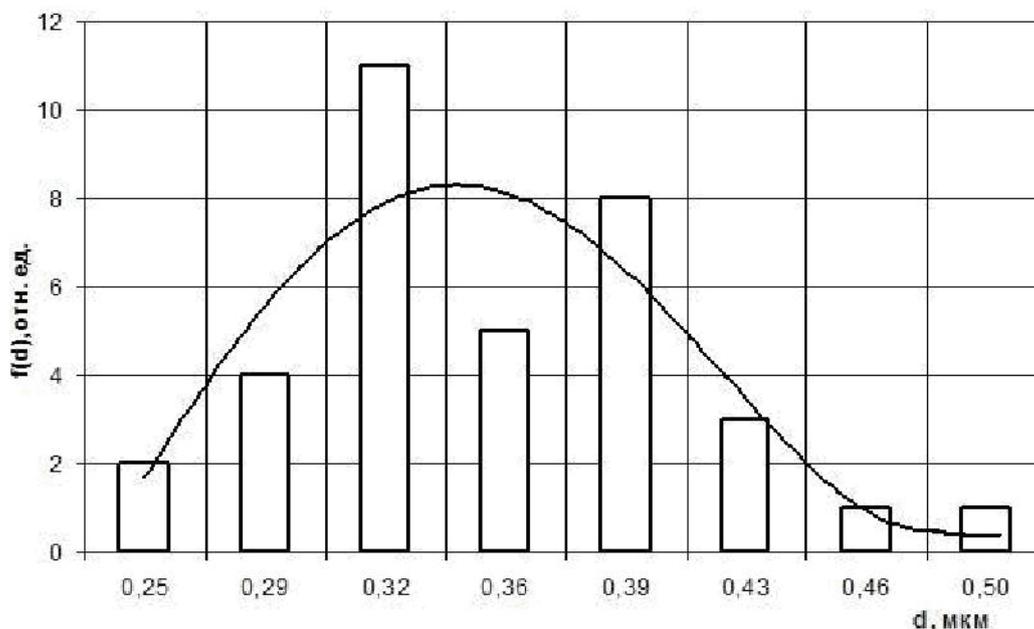


Рисунок 3. Гистограмма и функция распределения по размерам зёрен в наномодифицированном клеевом материале в сколе после окончательного созревания

На рис. 4 приведена сравнительная кинетика набора прочности не модифицированного (образец 1) и наномодифицированного клеевого материала на основе цемента (образец 2). Видно, что максимальная прочность образца 1 достигается через 21 день, а в случае образца 2 – через 7 дней, причем прочность его в 1,5 раза выше. Следовательно, использование модифицированного материала на строительных объектах может позволить заметно сократить время на последующие по технологическому процессу операции. Оптимальное содержание УНТ в составе материалов составило 0,005% по весу ССС, что практически не повлияло на его себестоимость.

Достигнутые в результате наномодификации характеристики ССС сохраняются в течение длительного времени: по истечении 5 мес. характеристики материалов, хранящихся в стандартной упаковке (трехслойный мешок 25 кг) в отапливаемом помещении со средней температурой 20–250°С, не изменились, что было подтверждено результатами независимых испытаний.

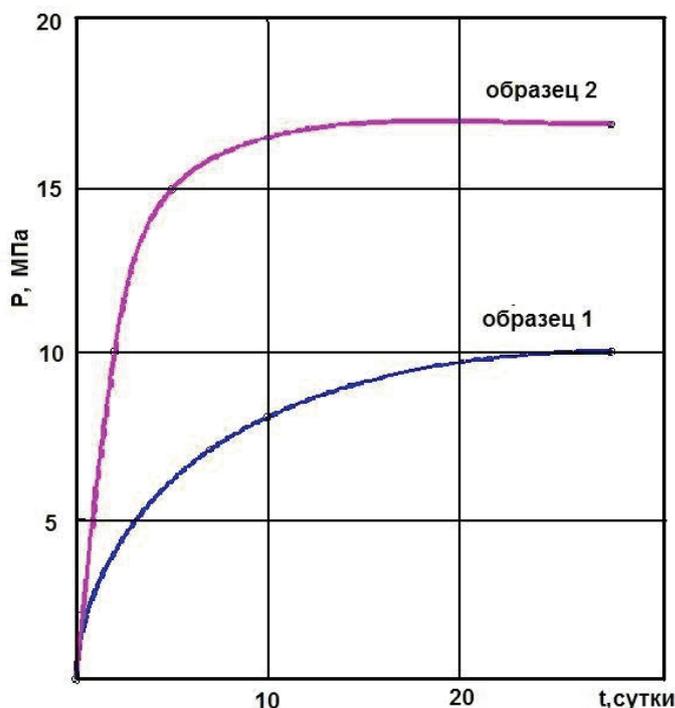


Рисунок 4. Кинетика набора прочности клеевого состава

В заключение следует отметить, что двухстадийное наномодифицирование ССС с использованием механоактивации и допирования УНТ позволило создать строительный материал с физико-техническими характеристиками, превосходящими характеристики традиционных материалов, и обладающий большим конкурентоспособным потенциалом.

Литература:

1. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez V. How Nanotechnology Can Change the Concrete Word. Part 2 // American Ceramic Society Bulletin, №1, 2005, Pp. 16-19.
2. Пономарев А. Н., Никитин В. А. «Поли-эдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа и способ их получения». Патент РФ на изобретение № 2196731, 2002.
3. Епифанов И. С., Пономарев А. Н., Донской А. А., Каширин С. В. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллероидов // Перспективные материалы. 2006. №2. С. 15-18.
4. Юдович М. Е., Пономарев А. Н., Гареев С. И. Поверхностно-активные свойства наномодифицированных пластификаторов // Строительные материалы. 2008. №3. С. 2-3.
5. Тараканов О. В., Тараканова У. О. Формирование микроструктуры наполненных цементных материалов // Инженерно-строительный журнал. 2009. №8. С. 13-16.
6. Пономарев А. Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологий // Инженерно-строительный журнал. 2009. №6. С. 25-33.
7. Кишеневская Е. В., Ватин Н. И., Кузнецов В. Д. Перспективы применения нанобетона в монолитных большепролетных ребристых перекрытиях с постнапряжением // Инженерно-строительный журнал. 2009. №2. С. 54-58.
8. Okada A., Usuki A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites // Macromolecular Materials and Engineering, №291, 2006. Pp. 1449–1476.
9. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes // Macromolecules, №39, 2006, Pp. 5194–5205.
10. Юдович М. Е., Пономарев А. Н. Наномодификация пластификаторов. Регулирование их свойств и прочностных характеристик литых бетонов // СтройПРОФИль. 2007. № 6. С. 49–51.
11. Ваучский М. Н. Нанобетон: мифы и реальность // СтройПРОФИль. 2007. № 8. С. 40-42.
12. Королев Е. В., Баженов Ю. М., Береговой В. А. Модифицирование строительных материалов нанокремнеземными трубками, фуллеренами // Строительные материалы. 2006. № 8. С. 2.
13. Волженский А. В., Попов Л. Н. Смешанные портландцементы повторного помола и бетоны на их основе. М. : Госстройиздат, 1961. 107 с.
14. Лепилин А. Б., Коренюгина Н. В., Векслер М. В. Селективная дезинтеграторная активация портландцемента // Строительные материалы. 2007. № 7. С. 2-4.
15. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск : Наука, 1986. 303 с.

**Елена Витальевна Ясинская, Калининград, Россия*

Тел. моб.: +7(911)462-03-16; эл. почта: veyu_2002@mail.ru