

Е. Е. Кривцов, Н. М. Никулин, Е. В. Ясинская

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК
НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СУХИХ
СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ**

Исследовано влияние процесса наномодифицирования на физико-технические характеристики сухих строительных смесей (ССС). Показано, что наномодифицирование СССР приводит к перестройке структуры фасадных клеев, увеличению их прочности и существенному уменьшению себестоимости.

The article is devoted to the investigation of influence of the nanomodification on physic-technical characteristics of dry building mixes. It was shown that the nanomodification leads to reorganization of structure of front glues, to increase of their durability and to essential reduction of the cost price.

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

Key words: dry building mixes, front glue, nanomodification, carbon nanostructure, carbon nanotube.

Строительство сегодня — одна из самых динамично развивающихся отраслей народного хозяйства. Сдерживающим фактором успешного развития строительного бизнеса является дефицит отечественных строительных материалов, в частности сухих строительных смесей, конкурентоспособных по сравнению с зарубежными аналогами. Использование промышленно выпускаемых СССР изменило облик строительных работ сегодня во всем мире. 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 около 15 заводов на зарубежном оборудовании с производительностью 10–50 тыс. тонн смесей в год. Однако некачественный цемент, произведенный в России по старой технологии на изношенном оборудовании, дорогостоящие импортные полимерные добавки и отсутствие отечественных качественных добавок тормозят дальнейшее развитие отрасли. Перспективное направление решения актуальной проблемы выпуска конкурентоспособных строительных материалов — это 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).

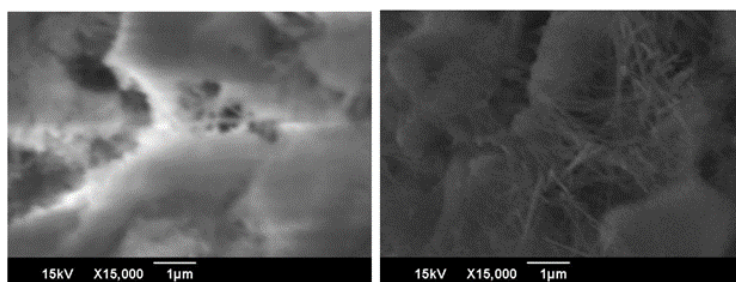
Известно [1–3], что при добавке фуллеренов прочность на сжатие клеевых составов мало отличается от прочности механоактивированного материала, однако добавление углеродных наноструктур обеспечивает образование кристаллогидратов и формирование фибриллярной микроструктуры микронного размера, что является 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 определённому 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 зафиксирована тенденция к повышению вязкости через 50–55 минут от начала затворения [4, с. 107]. Выявились и другие положительные качества ССС, модифицированных углеродными наноструктурами: сокращается расход воды, необходимой для затворения растворов, что улучшает прочность на сжатие строительных смесей. Многочисленные исследования показали, что измельчение цемента – действенный способ возрастания его прочности и скорости твердения [5], а увеличение удельной поверхности как инертных, так и вяжущих компонентов обуславливает повышение 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, которая обусловлена межчастичным взаимодействием на уровне химических связей [6]. Измельченные до наноразмеров частицы диоксида кремния (SiO_2), основного компонента ССС, благодаря высокой поверхностной энергии более активно агрегируются, что позволяет создать более прочные материалы с пониженным содержанием цементного или полимерного связующего [2], что приводит к снижению себестоимости ССС.

Исследование влияния процесса наномодифицирования на физико-технические характеристики ССС было проведено в инновационном парке РГУ им. И. Канта совместно с ООО «СК «Пионер»». Механоактивация ССС осуществлялась в дезинтеграторе, который обеспечивал необходимую тонкость помола, разнофракционность, проточный способ размолта 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 домолта 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 углеродных нанотрубок (УНТ) в состав ССС приводило к заметным изменениям в структуре цементного камня: он существенно упрочнялся. В 2–3 раза возрастала работа его разрушения.

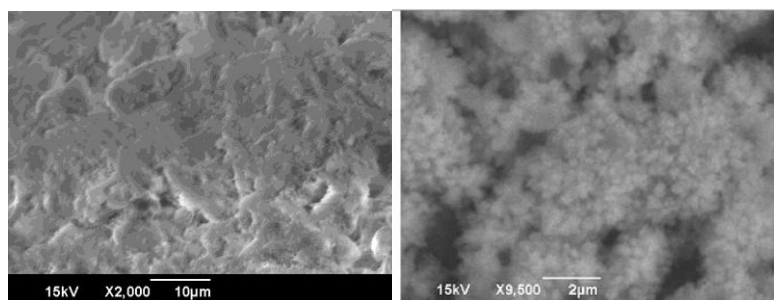
На рисунке 1 представлены сканы поверхности цементного камня до наномодификации (1, *a*) и после механоактивации и добавления УНТ (1, *б*), а на рисунке 2 – структура клеевого материала на цементно-песчаной основе: исходного (2, *a*) и домолотого, модифицированного УНТ (2, *б*).



a

б

Рис. 1. Структура цементного камня:
a – до наномодификации; *б* – домолотый, модифицированный УНТ.
 Концентрация УНТ 0,005 %



a

б

Рис. 2. Структура клеевого материала на цементно-песчаной основе:
а – исходного; *б* – домолотого, модифицированного УНТ.
 Концентрация УНТ 0,005 %

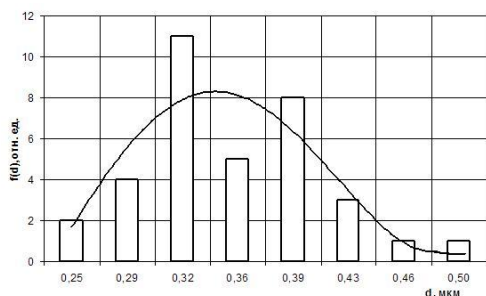


Рис. 3. Гистограмма и функция распределения по размерам зерен в наномодифицированном клеевом материале в сколе после окончательного созревания

На рисунке 4 приведена сравнительная кинетика набора прочности немодифицированного (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 составляло 0,005 % по весу ССС, что практически не влияло на их 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.

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, обладающий большим конкурентоспособным потенциалом.

Список литературы

1. Юдович М.Е., Пономарев А.Н. Наномодификация пластификаторов. Регулирование их свойств и прочностных характеристик литых бетонов // СтройПРОФИль. 2007. №6. С. 49–51.
2. Ваучский М.Н. Нанобетон: мифы и реальность // Там же. Т. 62, №8.
3. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Береговой В.А. Модифицирование строительных материалов нанотрубок углеродными трубками, фуллеренами // Строительные материалы. 2006. №8. С. 2.
4. Волженский А.В., Попов Л.Н. Смешанные портландцементы повторного помола и бетоны на их основе. М., 1961.
5. Лепилин А.Б., Коренюгина Н.В., Векслер М.В. Селективная дезинтеграторная активация портландцемента // Строительные материалы. 2007. №7.
6. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1986.

Об авторах

Н.М. Никулин – канд. физ.-мат. наук, доц., РГУ им. И. Канта. E-mail: nickulinnick@mail.ru
 Е.Е. Кривцов – ведущий специалист ООО «Пионер». E-mail: superbeton@mail.ru
 Е.В. Ясинская – зав. лабораторией материаловедения и нанотехнологий Инновационного парка, РГУ им. И. Канта. E-mail: veyu_2002@mail.ru

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, они переплетаются, частично прорастают друг в друга и образуют пространственную сеть, пронизывающую и связывающую в единое целое весь цементный камень (рис. 1). На рисунке 1, *а* показана структура обычного цементного камня, а на рисунке 2, *б* – 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. 2, *б*; 3).

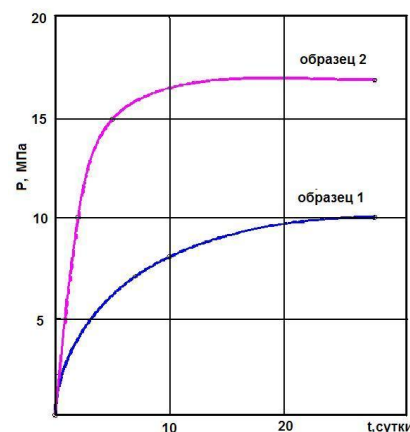


Рис. 4. Кинетика набора прочности клеевого состава

Authors

N. Nikulin – Dr., The Head of Applied Physics Department of IKSUR. E-mail: [nickulinnick@mail.ru](mailto:nikulinnick@mail.ru)

E. Krivtsov – The leading expert of Society with limited liability “BK “Pioneer”. E-mail: superbeton@mail.ru

E. Yasinskaya – The Head of Laboratory of Materiology and Nanotechnology of Innovation Park of IKSUR. E-mail: veya_2002@mail.ru