НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ В КОМПОЗИЦИОННЫХ БЕТОНАХ

СИНЕРГИЗМ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ И АНИЗОТРОПНЫХ ДОБАВОК В КОМПОЗИЦИОННЫХ БЕТОНАХ

Направленный подбор цементных вяжущих в сочетании с введением специальных добавок в составы композиционных бетонов является основным методом повышения их последующих эксплуатационных параметров. Наиболее эффективными добавками, повышающими прочность бетонов на изгиб, являются анизотропные неорганические либо полимерные структуры различной дисперсности, получившие такое характерное условное название, как фибра или фибрины [1].

Существующая практика выделяет и позволяет классифицировать различные фибрины по их составу, способу производства и значениям прочности на разрыв. Наиболее высокопрочной является стальная фибра, по физико-механическим показателям от нее значительно отстоит группа полимерных фибринов. Однако коррозионная устойчивость и относительная дешевизна определяет их привлекательность для промышленного применения. Фибрины из щелочестойких стеклянных волокон и базальтовые фибрины составляют третью группу, осваиваемую индустрией строительных материалов в последние годы. По механическим свойствам приближаются к металлической фибре сверхвысокомодульные полиарамидные волокна (СВМ-волокна), однако их высокая стоимость заставляет искать пути снижения процентного количества этих добавок.

Количество вводимых анизотропных добавок (фибры) и ее геометрические параметры (сечение, протяженность, форма) являются предметом экспериментальной отработки для многих конкретных задач. Штапелированные высокомодульные углеродные волокна (например, графитизированное ПАН-волокно), завоевавшие себе место в промышленности конструкционных углепластиков, могли бы без конкуренции служить идеальным вариантом строительных фибринов, если бы не их недопустимо высокая цена. Тем не менее интерес к углеродным материалам не потерян, особенно учитывая открытие и синтез в последние годы его новых, чрезвычайно интересных аллотропных форм.

Фуллерены и углеродные нанотрубки [2], ставшие символом технического прогресса на рубеже тысячелетий, представляют огромный интерес в свете различных аспектов своих свойств, в том числе и по механической прочности протяженных структур (сотни ГПа). Однако планировать их использование как компонентов строительных композиций было бы явно преждевременно в первую очередь ввиду отсутствия их рентабельного тоннажного производства. Тем не менее был проведен анализ (авторами статьи) физических свойств протяженных углеродных наноструктур в целях прогнозирования их возможного влияния на параметры композиционных бетонов и осуществлены некоторые экспериментальные исследования. Результаты представляются удивительными.

Фуллерены и фуллереноподобные материалы (фуллероиды) представляют собой гигантские каркасные однослойные либо многослойные молекулы, составленные из сочетания углеродных гексагонов и пентагонов (рис. 1). При этом размеры фуллероидов позволяют отнести их к ряду классических наноматериалов, от применения которых в ближайшем будущем столь многое ожидается (диаметр фуллерена С-60 — 0,67 нМ, характерные диаметры нанотрубок —1 – 3 нМ для однослойных и 10 – 40 нМ — для многослойных, размеры астраленов колеблются от 30 до 150 нМ).

Анизотропия и высокая термодинамическая устойчивость формы большинства фуллероидов определяют одноосную либо двуосную анизотропию свойств, в том числе их способность во внешних полях превращаться в аномально большие диполи, способные реализовать мощное дисперсионное взаимодействие (таблица 1).

Следуя хорошо известной формуле Слейтона-Кирквуда, выражающей основной коэффициент разложения C_6 в оценке энергии дисперсионного взаимодействия (C_6/R_6) через величины статической

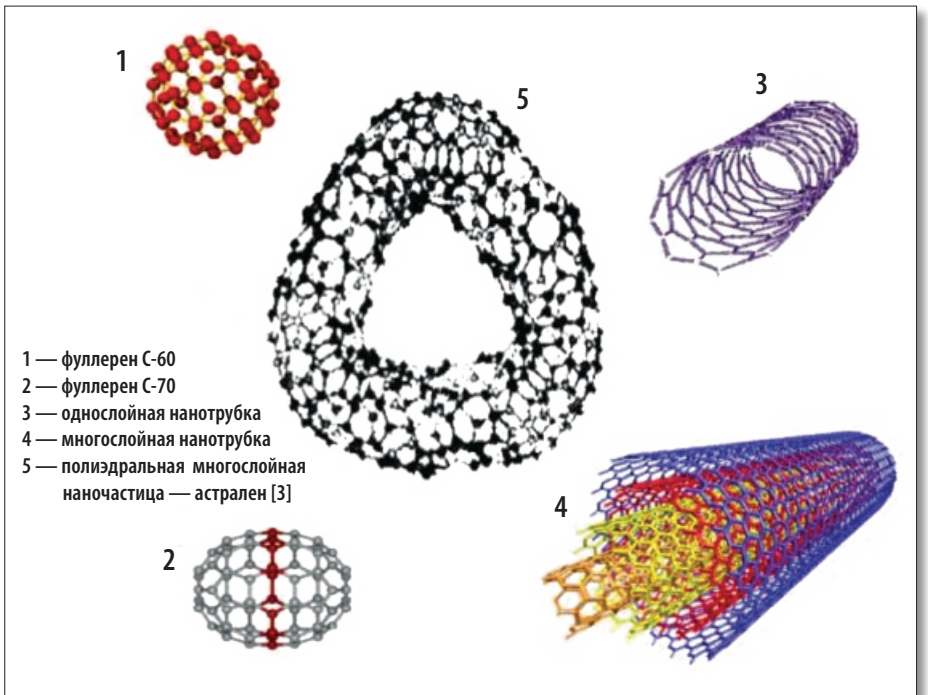

Рис. 1. Структура наиболее известных фуллероидов

Табл. 1. Сравнительные значения дипольных моментов различных полярных молекул и фуллероидных кластеров

Тип молекулы (кластера)	Дипольный момент (в Дебаях)
HF	1,91
CH_3CL	1,78
H_3CCHO	2,49
H_2O	1,82
$C_6H_4NH_2NO_2$	4,26
Астрален L=50 nm	>1000*
Многослойная нанотрубка L=500 nm	>5000*

*** — индуцированный дипольный момент (во внешнем поле 104–106 В/см)**

поляризуемости α^A и α^B взаимодействующих молекул, получим:

$C_б$ (сл-к) $= 3/2 \times \alpha^A\alpha^B/2(\alpha^A/N_A+\alpha^B/N_B)$,

где: N_A и N_B — *число валентных электронов во взаимодействующих молекулах.*

Для фуллерена С-60 это число по крайней мере 60, для гораздо более крупных фуллероидов (например, астраленов) это число может измеряться сотнями тысяч. Очевидно, что в этом случае энергетические показатели дисперсионного взаимодействия будут аномально высокими.

Экспериментально это подтверждается сильнейшей когезией фуллероидов в суспензиях, когда для разделения агломератов (рис. 2), объединяющих группы фуллероидных кластеров, требуется длительное и интенсивное внешнее воздействие (ультразвуковая обработка).

Исходя из вышеизложенного, логично рассматривать фуллероиды как потенциально сильный инструмент для модификации межфазных границ в самых различных конденсированных средах [4], причем, возможно, при относительно малых количествах самих наномодификаторов.

Проанализируем результаты экспериментального изучения влияния фуллероидов на примере свойств отдельных компонентов композиционных бетонов.

Для цементных бетонов в первую очередь возник вопрос о возможности управления структурой цементного камня. Ответ был получен при затворении цементно-песчаной смеси коллоидной системой «вода — углеродные нанотрубки и (или) астралены» [5]. Фуллероидные наночастицы, располагаясь на поверхностях фрагментов наполнителя в поляризованном состоянии, направленно воздействуют на процесс образования кристаллогидратов, формируя при этом фибрилярные микроструктуры уже многомикронного порядка (рис. 3). Прямым следствием является изменение физико-механических характеристик полученного таким образом строительного материала в сторону его упрочнения. Оптимизируя концентрацию фуллероидов в водном коллоиде, удается добиться увеличения прочности на сжатие для полномасштабных тестовых образцов на 12 – 16% относительно контрольных серий. Одновременно проявляются совершенно новые качества наноструктурированного бетона: резко (в 2 – 3 раза) возрастает работа разрушения, определяемая интегрированием кривых (σ - E).

Удельная концентрация фуллероидов, необходимая для достижения описываемого эффекта, лежит в диапазоне $10^{-3} - 10^{-4}$ %, что означает от 10 до 1 грамма в расчете на 1 тонну бетона. Однако при всей уникальности наблюдаемого явления достигаемый прирост прочности на сжатие является недостаточным для создания новых (принципиально новых) классов строительных материалов.

Следующим задачей, естественно возникшей при анализе компонентов композиционных бетонов, была попытка повлиять на характеристики анизатропных добавок — фибринов. Первой была выполнена попытка модификации поверхности фибры, полученной штапелированием полиарамидных СВМ-волокон. С достаточной статистической достоверностью (при доверительной вероятности более 0,99) было установлено, что после обработки полиарамидных нитей в суспензии астраленов усилие разрыва увеличивается в среднем на 20%. Этот результат хорошо укладывается в рамки высказанной выше модели эффективной модификации поверхности на границах раздела фаз, но также не претендует на достижение рекордных значений модуля прочности фибринов.

В состав композиционных бетонов нередко вводят незначительные количества 0,3 – 1,5% синтетических (бутадиен-стирольных, акрилатных) латексов, которые играют роль добавок, снижающих водопоглощение таких композиций и повышающих показатели морозостойкости. Было проведено изучение влияния модификации пленок бутадиен-стирольных латексов фуллероидами на адгезионные и прочностные показатели этих пленок. На рисунках 4 и 5 приведены характерные кривые, иллюстрирующие зависимость этих показателей от концентрации фуллероидных добавок. Крайне существенно, что наблюдаемые положительные тенденции также проявляются в области невысоких концентраций вводимых модификаторов.

Обязательным для модифицированных бетонов является группа пластифицирую-

Табл. 2. Влияние углеродных наномодификаторов (астраленов) на подвижность смеси при различных количествах суперпластификатора V2500 (Degussa Chemical GmbH)

Вид пластифицирующих добавок в смесь состава цемент/песок 1:2	Водоцементное соотношение, К	
	0,333	0,373
	Расплывание конуса в мм от начального диаметра 100 мм	
Контрольный (без добавок)	101,5	112
0,25% V2500	110	112
0,75% V2500	122	189
0,75% V2500 + 0,005% Astr.	125	216
0,74% V2500 + 0,001% Astr.	131	230
0,25% V2500 + 0,001% Astr.	124,5	220

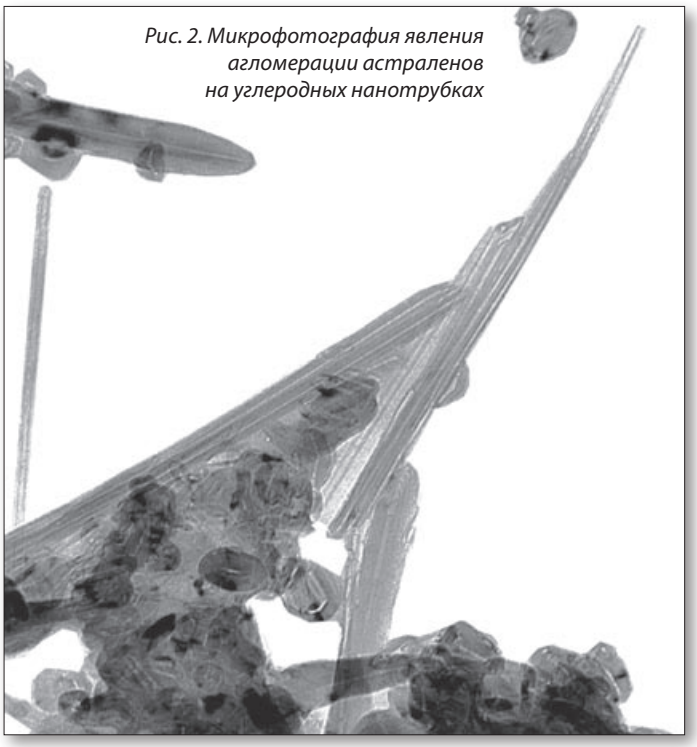

Рис. 2. Микрофотография явления агломерации астраленов на углеродных нанотрубках

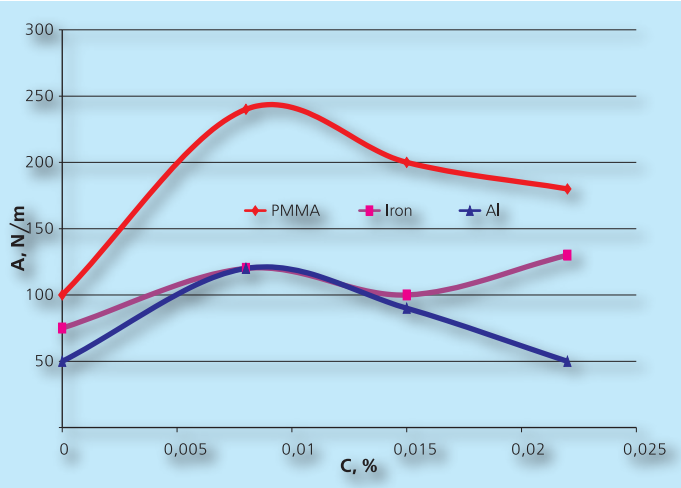

Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности латексных пленок на полимерной (ПММА), стальной и алюминиевой подложках от концентрации фуллероидов в пленках

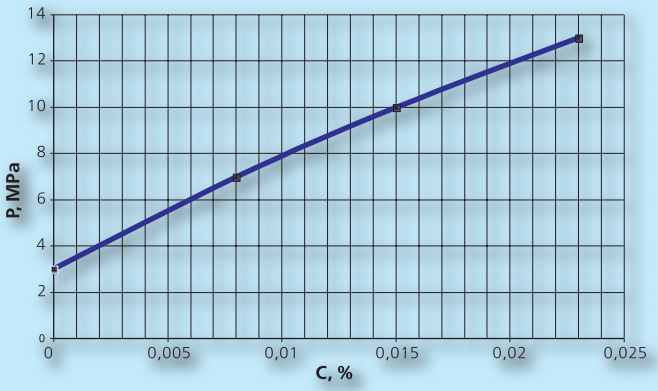

Рис. 5. Зависимость прочности латексной пленки на разрыв от концентрации фуллероидов в пленке

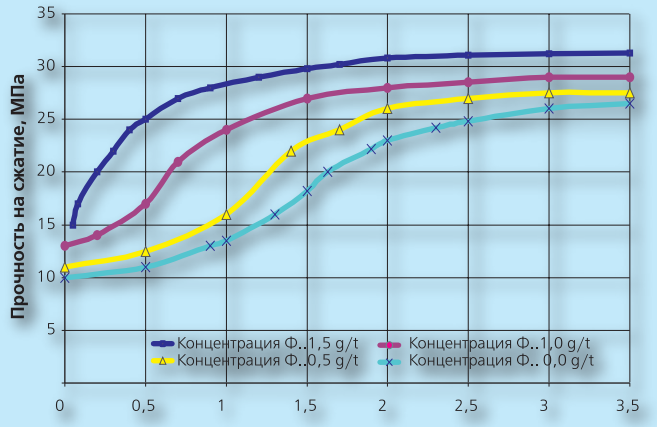

Рис. 6. Явление синергизма влияния концентрации фуллероидных модификаторов на прочность композиционного бетона при линейном возрастании количества СВМ-микрофибры (%)

щих компонентов, поскольку именно обеспечение оптимального водоцементного соотношения позволяет обеспечивать максимальные физико-механические параметры. Существует целый ряд органических и элементоорганических суперпластификаторов, отечественных и импортных, заметно отличающихся как своей эффективностью, так и ценой. Необходимое количество суперпластификаторов для каждого композиционного состава определяется экспериментально, однако общие границы диапазона концентраций — 0,3 – 1,5% от массы цемента.

Для наиболее эффективных и дорогостоящих суперпластификаторов уменьшение их количества без потери качества собственно бетонной композиции может оказаться экономически самой существенной целью. Нами было произведено исследование влияния фуллероидных наномодификаторов на эффективность суперпластификатора марки V2500 корпорации Degussa Chemical GmbH (Германия), занимающей до 40% мирового рынка химических добавок к бетонам. Некоторые результаты приведены в таблице 2. Обнаружен эффект повышения пластифицирующей способности V2500 и сформированы предпосылки для рекомендаций о снижении концентраций этих добавок при их использовании в модифицированном виде.

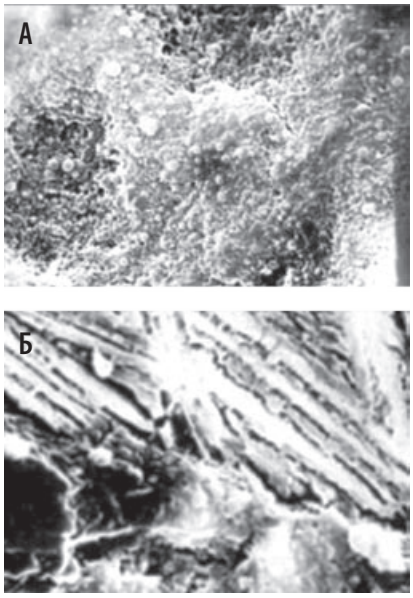

Рис. 3. Микрофотография структуры цементного камня:
А-обычная структура цементного камня, представляющая собой изотропно расположенные чешуйки; Б-фибриллярная структура цементного камня в модифицированной композиции

Тем не менее факт наличия положительных эффектов от наноструктурирования отдельных компонентов композиционных бетонов еще не означают возможность получения аддитивного результата при совмещении этих операций для конкретного композита. Первая попытка соединить обнаруженные возможности была предпринята на примере создания легкого (плотность не более 1,25 т/куб. м) композиционного бетона марки В25. Легким наполнителем служили алюмосиликатные микросферы, цементное вяжущее было выбрано марки «портландцемент 500», а в качестве микрофибры использовалась насечка СВМ полиарамидных нитей. При концентрации микрофибры в 3% от массы цемента получены показатели прочности на сжатие до 26 МПа.

Однако было очевидной необходимостью искать пути значительного уменьшения количества СВМ микрофибры из-за ее чрезвычайно высокой цены. Контуры искомого пути обозначились в виде экспериментально полученных номограмм концентрационных зависимостей прочности от количества микрофибры при меняющемся уровне введенных фуллероидных наномодификаторов (рис. 6). Из представленных номограмм следует вывод о синергическом усилении рассмотренных факторов на результирующую прочность разрабатываемого легкого бетона. При этом на основании проделанных опытов с определенностью можно утверждать, что экспериментальные работы по наноструктурированию строительных композиций с использованием фуллероидных наномодификаторов открывают перспективы создания материалов совершенно новых классов, не существующих в настоящее время. Возможно, опережающей областью промышленности, в которой можно ожидать масштабное применение представленных методов наноструктурирования бетонов в самое ближайшее время, окажется производство пено- и газобетонов. Основанием для такого прогноза служат результаты экспериментальных работ (выполненных коллективом исследователей с участием автора) по получению стандартных блоков из пенобетона плотностью с 600 – 800 кГ/куб. м. Модификация и дисперсное армирование таких композиций привела к заметному увеличению выхода годных блоков в условиях реального производства вследствие повышения прочности на сжатие, сокращению производственного цикла и снижению плотности пенобетона на 8 – 10% при одновременном повышении физико-механических показателей, как уже было отмечено выше.

А. Н. ПОНОМАРЕВ, к. т. н., академик Международной академии наук экологии, Научно-технический центр прикладных нанотехнологий, Санкт-Петербург

Литература

1. Батраков В. Г. «Модифицированные бетоны». — М.: «Стройиздат», 1990.

2. Елецкий А. Н. «Углеродные нанотрубки». // «Успехи физических наук», т. 170, № 2, 2000.

3. Пономарев А. Н., Никитин В. А. «Полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа и способ их получения», патент РФ на изобретение № 2196731, 2002.

4. Пономарев А. Н. «Перспективные конструкционные материалы и технологии, создаваемые с применением нанодисперсных фуллероидных систем». // «Вопросы материаловедения», т. 26, № 2, 2001, с. 65.

5. Пономарев А. Н., Ваучский М. Н., Никитин В. А., Захаров И. Д., Прокофьев В. К., Добрица Ю. В., Заренков В. А., Шнитковский А. Ф. «Композиция для получения строительных материалов». Патент РФ на изобретение № 2233254, 2004.