

Лекция 6-7

Нанотехнологии в производстве строительных материалов и изделий

Перспективы использования наномолекулярных материалов в строительстве

- создание фундамента с саморегуляцией усадки грунта;
- разработка конструктивных элементов, реагирующих на повреждения или деформацию;
- применение солнечных батарей в качестве ограждающих конструкций;
- изобретение покрытий, восприимчивых к психическому и физическому состоянию людей;
- создание функциональных покрытий;
- увеличение показателей прочности и надёжности зданий.

Доля наноматериалов и нанотехнологий менее 1% в общем объеме материалов строительного сектора. В основном используются конструкционные композиты, имеющих полимерную, металлическую или керамическую матрицу.

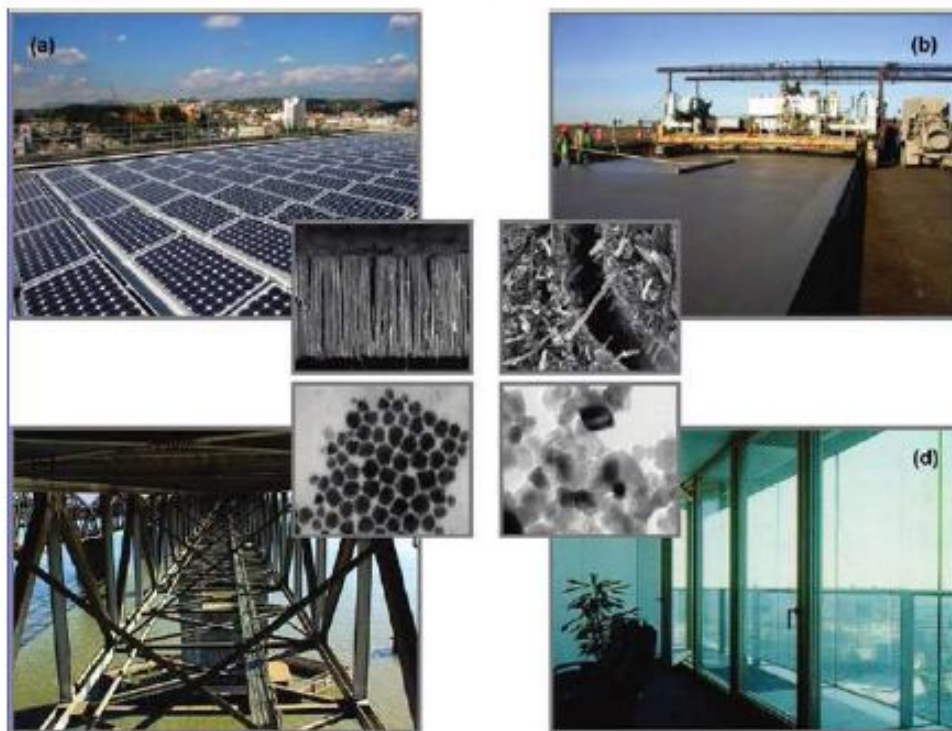


Рисунок 1 Примеры использования наноматериалов в строительстве:
а – солнечные батареи на крыше (вставка – Si/TiO_2 нанопроволока);
б – бетонное дорожное покрытие (вставка – углеродные нановолокна);
с – стальной мост (вставка – наночастицы Cu);
д – окна здания (вставка – наночастицы TiO_2) [3].

3. J. Lee et. Al. ACS Nano
4, 3580 (2010).

Нанотехнологии в бетоне

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

Предлагаются новые подходы к решению задачи повышения эффективности вяжущих путем использования комплексных функциональных добавок в сочетании с нанообъектами, что позволяет получать высокопрочные бетоны с высокими строительно-техническими свойствами для жёстких условий эксплуатации.

И в настоящее время в России количество модифицированных бетонов составляет 60–70 % от общего выпуска. Однако по этому показателю РФ заметно отстает от большинства развитых стран, где он достигает 85–95 %.

Нанобетон

- **Прямой результат** наномодифицирования бетона в части прочностных и эксплуатационных характеристик, выражается в следующем:
 - повышенная до 150% прочность на сжатие и растяжение при изгибе (от 300 до 600 МПа);
 - повышенная не менее чем на 200% трещиностойкость;
 - повышенная не менее чем на 50% морозостойкость (может возрасти до 3000 циклов).
 - долговечность в морской воде до 100 лет
- **Конструкционный результат:**
 - существенное (до 6 раз) снижение веса ограждающих конструкций с одновременным повышением их эксплуатационных качеств;
 - существенное уменьшение сечения несущих конструкций.
 - Существенное уменьшение и как главная цель: полный отказ от металлического армирования.
- **Экономический результат:** снижение в 2-3 раза себестоимости монолитного строительства.

Общий признак: **нанобетон** обладает преимуществами благодаря своей особой структуре, задаваемой на наноуровне.

Нанобетонами могут являться и быть названы бетоны совершенно различных классов и марок. При этом разработка рецептур и технологий, использующих этот подход, несмотря на огромное количество работ, находится в настоящее время в начальной стадии.

Термин «**нанобетон**» в последние годы прочно вошел в строительный лексикон для обозначения бетона, при производстве которого используются наноматериалы и нанотехнологии.

Сам бетон при этом в нанобетон не превращается. Структурные изменения происходят благодаря действию наномодификаторов. Но они затрагивают не только наноуровень, но и субмикроскопический, и микроскопический. Частично даже макроструктуру. Бетон становится модифицированным. «Наномодифицированный бетон» более правильный термин.

Может быть два пути: либо измельчение основных компонентов цемента и наполнителей, либо введение нанодобавок. Второй путь более перспективен и более реален.

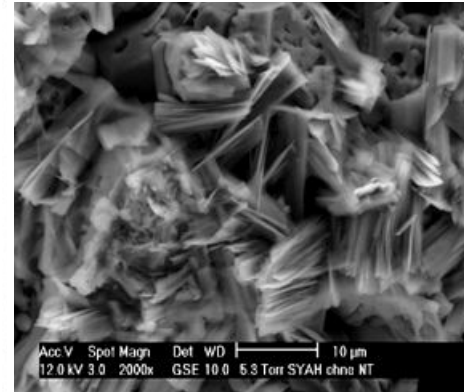
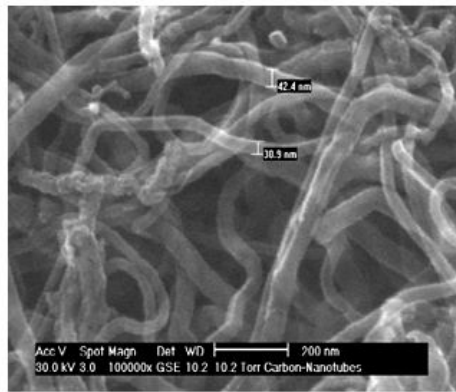
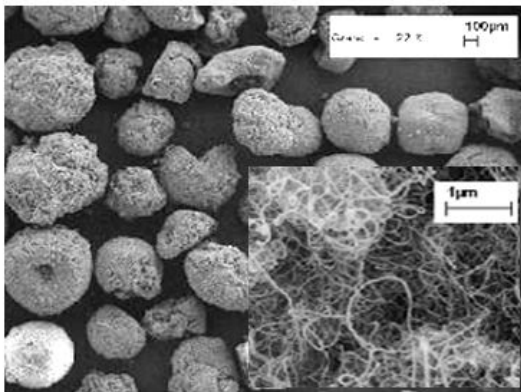
Введение нанодобавок может идти по двум направлениям: **Микроармирование и динамическое дисперсное самоармирование цементного камня или Управление подвижностью бетонных смесей.**

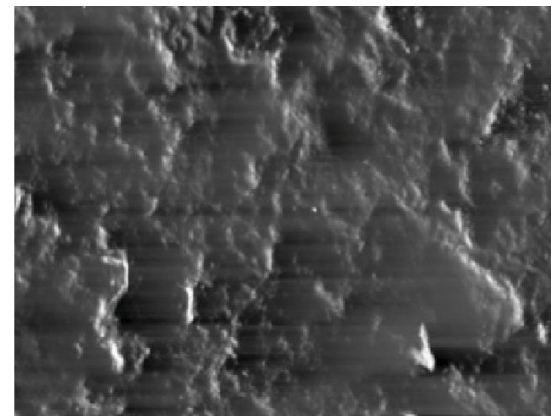
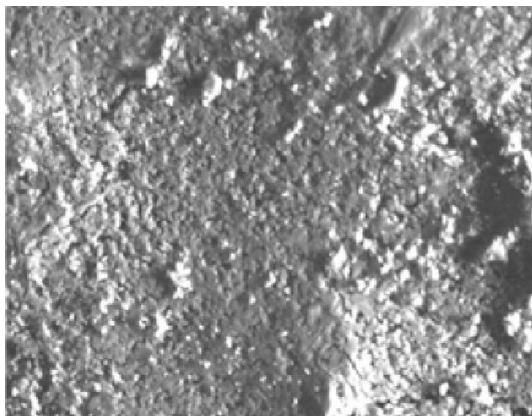
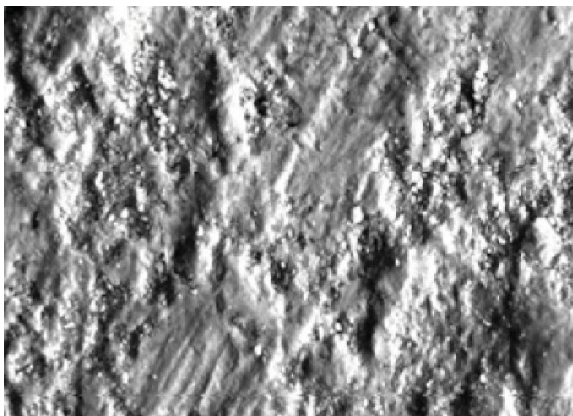
Главное преимущество использования таких добавок — создание высококачественного бетона даже при низком качестве цемента.

Микроармирование и динамическое дисперсное самоармирование цементного камня

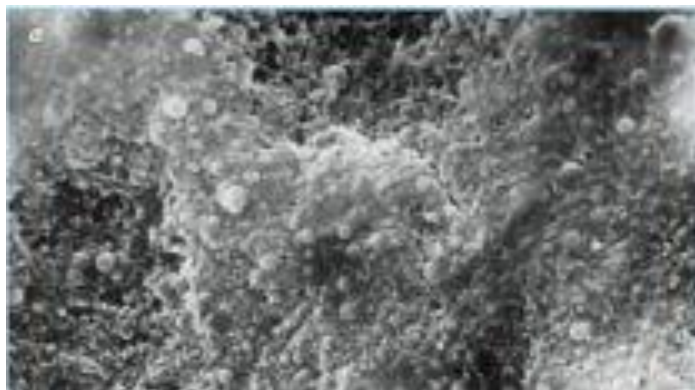
Один из самых важных (на сегодняшний день) направлений в технологии нанобетонов – это использование процесса самоформирования цементного камня, запускаемого специально вводимыми в состав бетона наночастицами-**наноинициаторами**, инициирующие особенный рост цементного камня, в виде протяженных структур длиной до сотни мкм.

Главное здесь найти носитель наночастиц для введения в состав цементной композиции – это может быть 1. нанесение на твердые носители или 2. использование сухих комбинированных добавок.





Микрофотографии поверхности скола цементного камня:
а – цемента (x500); б – цемента с частицами нанокремнезема 0,02% (x500);
в – цемента с частицами нанокремнезема 0,1% (x500)



а

б

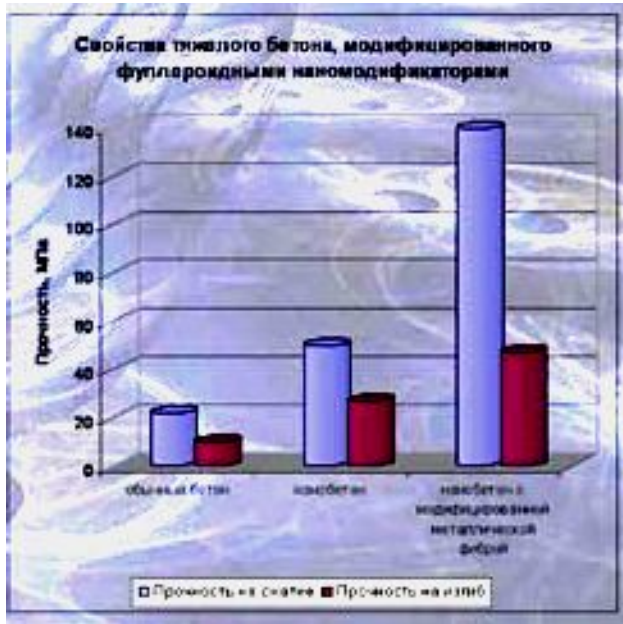
Электронно-микроскопическое изображение цементного камня при увеличении 6000х:
а — обычный цементный камень; б — цементный камень после введения нанотрубки

Пример 1

Наномодифицированный фибробетон

В качестве примера можно привести мост через Волгу в городе Кимры Тверской губернии, введенный в эксплуатацию в конце 2007 г. Это первый в мире автодорожный мост, дорожная плита которого была выполнена из легкого конструкционного фибробетона на основе базальтовой микрофибры, модифицированной нанокластерами углерода.

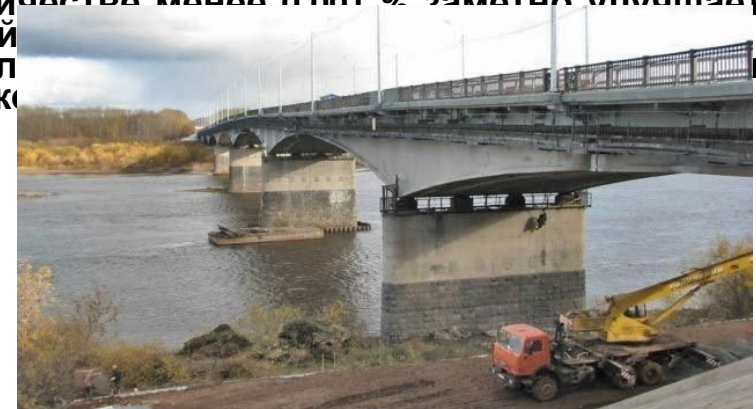
Фиброволокно выполняет функции армирующего компонента, способствуя снижению удельного веса бетона при повышении его трещиностойкости и устойчивости к деформациям. В данном случае было использовано базальтовое фиброволокно, на поверхность которого наносились углеродные нанокластеры. Опыты показали, что добавление углеродных нанокластеров даже в количестве менее 0,001 % заметно улучшает свой
увел
вязк



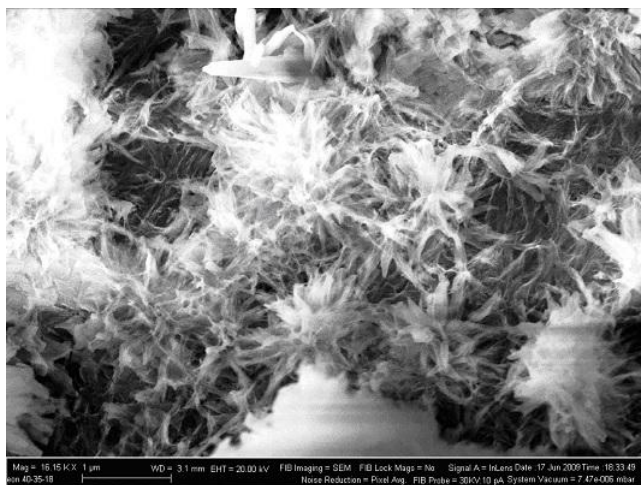
Тяжелый железобетон



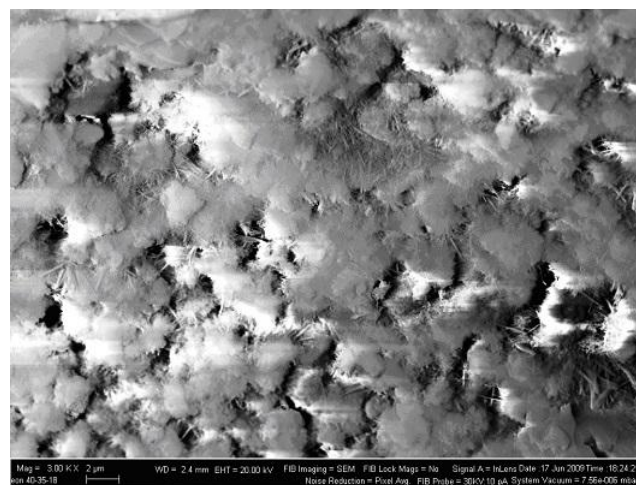
Мост через р.Волга в г.Кимры



Мост через реку Вятка с дорожной плитой из лёгкого наномодифицированного бетона



(a)



(б)

Изображения структуры наномодифицированного (а) и немодифицированного (б) мелкозернистого бетона в сканирующем электронном микроскопе.

Образцы наномодифицированного бетона набирают прочность в ранние сроки (в среднем, на 30-40 %), и в проектном возрасте (при концентрации УНМ $6 \cdot 10^{-4}$ % от массы цемента) их прочность на сжатие и изгиб на 25-30 % больше, чем у образцов немодифицированного бетона .

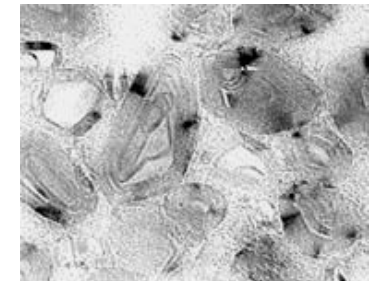
ООО «СтройБетонСервис» «Опыт промышленного применения наномодифицированных добавок в бетоны»

Основная идея проекта – получение бетона с меньшей себестоимостью, благодаря наномодифицированию добавок в бетон фуллереновой сажей и углеродными нанотрубками.



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

Астралены размером 500–1500 ангстрем - многослойные фуллероидные наночастицы



№ п/п	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	
1	Контрольный (без добавок)	101,5	112
2	0,25% V2500	110	112
3	0,75% V2500	122	189
4	0,75% V2500 + 0,005% Astr.	125	216
5	0,74% V2500 + 0,001% Astr.	131	230
6	0,25% V2500 + 0,001% Astr.	124,5	220

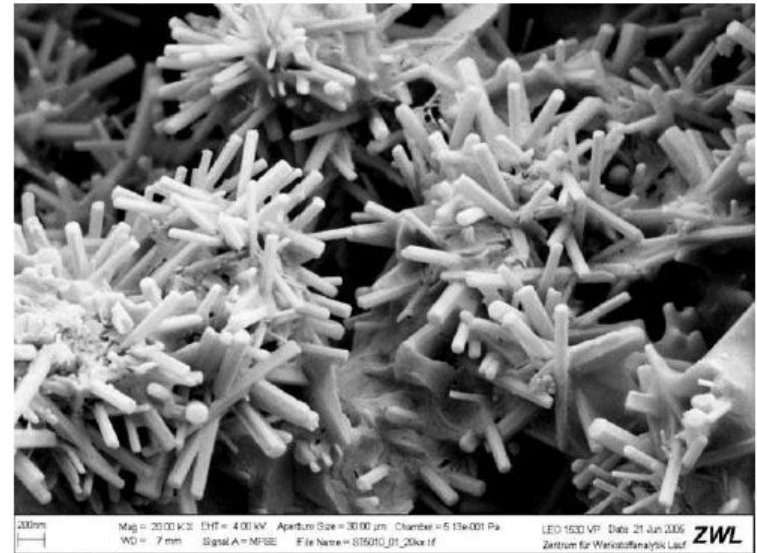
Пример 5



Самокомпактирующемуся бетону не нужна вибрация, он густеет благодаря наночастицам поликарбосилата (можно исключить паровлажностную обработку в зимнее время)

КОМПЛЕКС МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ РАЗРУШЕННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

- **В части восстановления бетонных/железобетонных конструкций, разработанный на основе нанотехнологий, комплекс материалов и методов решает следующие задачи:**
- *** восстановление разрушенной, разрыхленной структуры бетона, независимо от причин данных разрушений;**
- *** восстановление нарушенного сцепления бетона с арматурой;**
- *** восстановление геометрии/опалубочных размеров бетонных конструкций в местах обрушений бетона;**
- *** замена арматуры в случае ее значительной коррозии.**



Составы наномодифицированного цементного теста при нанесении на железобетонную конструкцию заполняют все микропоры и микротрещины и полимеризуются, восстанавливая ее прочность. Если арматура проржавела, новое вещество вступает в реакцию с коррозионным слоем, замещает его и восстанавливает сцепление бетона с арматурой.

Новое направление – создание самозалечивающихся материалов. В Университете Иллинойса создан ряд полимерных композиционных материалов, содержащих нанокapsулы, раскрывающиеся на границе трещины и останавливающие ее развитие.

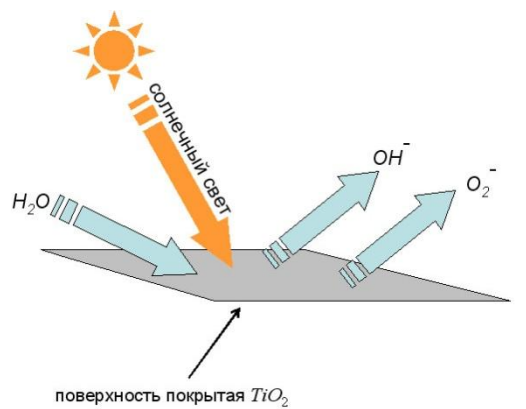
На базе песка и цемента, особых неорганических добавок и разных связующих специалисты концерна BASF разработали структуры ЭМАКО Нанокрит. Взаимосвязь ремонтного раствора ЭМАКО Нанокрит с субстратом основания образуется не только за счет механического сцепления с шероховатостью на поверхности, а также за счет электростатического притяжения наноструктур.

Пример 7

Новое поколение самоочищающихся покрытий: может быть специальный состав бетона или может быть покрытие по бетону.

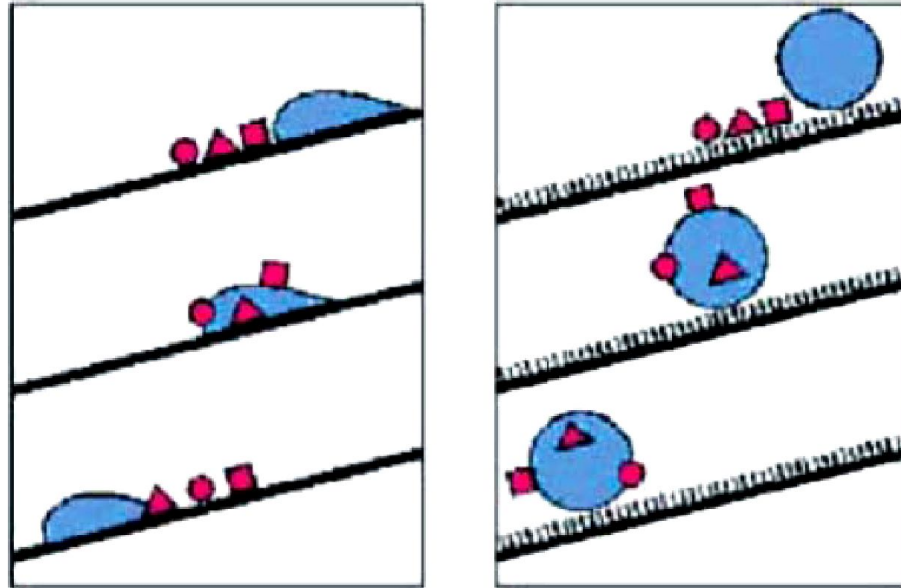
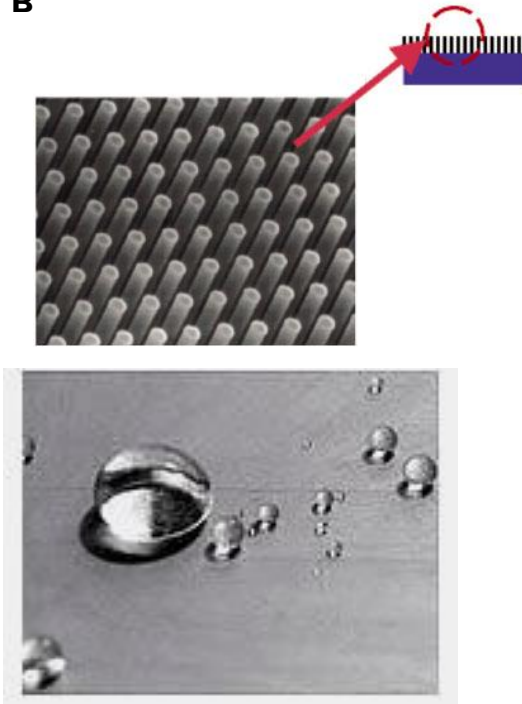
Первое применение цементсодержащих фотокаталитических материалов с самоочищающимися свойствами относится к 1996 г., когда фирма Italcementi приняла участие в строительстве церкви *Dives in Misericordia* в Риме (завершено в 2003 году). Этот проект - возведение сложной конструкции из трех огромных белых парусов, собираемых из сборного железобетона. Такое здание потребовало использования уникального по своим свойствам бетона, который, кроме высокой прочности, должен был неограниченно долго сохранять белый цвет.





**Памятник жертвам холокоста в Берлине
не покроет плесень, потому что он построен из
бетонных плит с наночастицами диоксида титана**

Большой национальный театр в Пекине, на постройку прозрачного полушария которого было потрачено более \$588 млн. Покрытие стеклянной поверхности размером 6000 кв. м остается чистым.

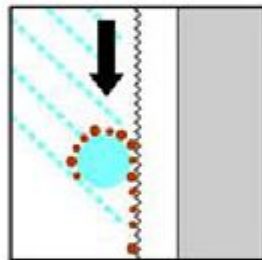
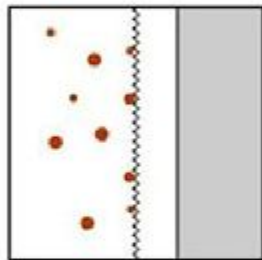
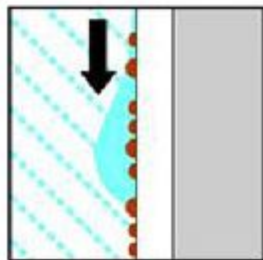


Нанотрава, состоящая из кремниевых стержней диаметром 350 нм и высотой 7 мкм, отстоящих друг от друга на расстоянии 1 мкм.

Покрyтия для полной гидрофобизации поверхностей, для предотвращения ущерба от граффити, для ликвидации потенциальных источников биоповреждений – плесеней, грибов, мхов, лишайников.

Ряд патентов – германский концерн Deuschtt Steinzeug.

Фасадная краска и штукатурка Лотусан (Lotusan) – это первый пример успешного применения данного принципа на практике.



Прозрачный нанобетон



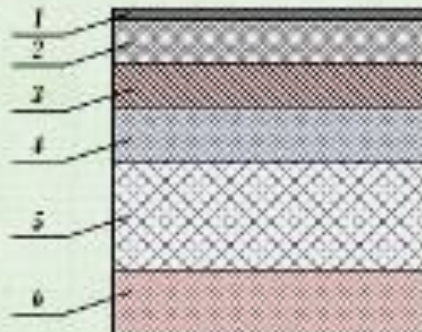
Инженеры компании Litracon, создали Ноу-хау, добившись своеобразной ПРОЗРАЧНОСТИ бетона, что нарушает устоявшиеся представления о давно известном материале.

Стоит заполнить оптическими нановолокнами блок из бетона, и тот начинает передавать свет от одной своей стороны к другой. Прочностные характеристики не страдают.

ООО «Кинпро-Систем». «Нанотехнологии KINPRO NANO-System в стабилизации грунтов»
Основная идея проекта – подготовка грунта для дорожных покрытий быстрым и экономичным методом.

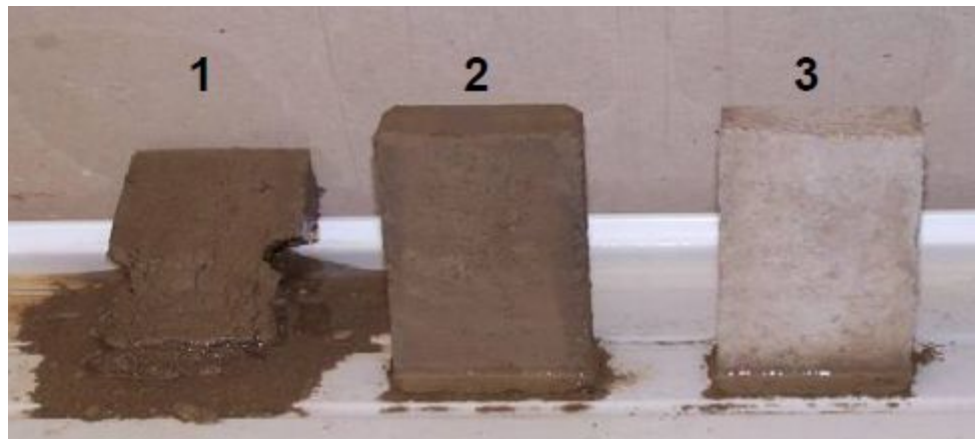
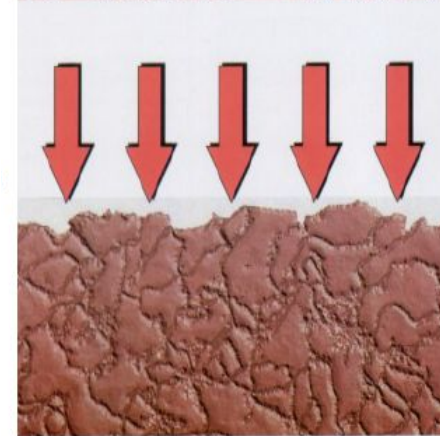
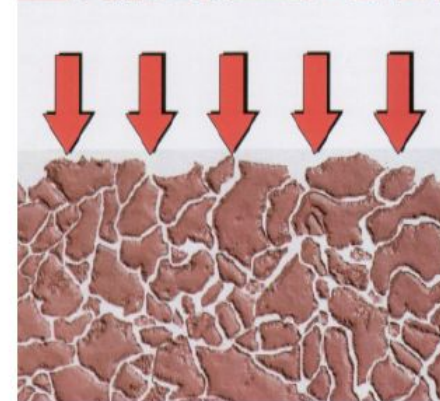
Строительство обычным методом

- 1. Поверхностная обработка $h=15\text{мм}$
- 2. Асфальтобетонная смесь $h=50\text{мм}$
- 3. Щебень, обработанный по способу пропитки $h=80\text{мм}$
- 4. Щебень фракции 5...10мм
- 5. Щебень фракции 20...40 и 70...120 мм, уложенный по способу заклинки $h=350\text{мм}$
- 6. Уплотненный грунт $h=300\text{мм}$



Строительство с применением технологии KINPRO-NANO-System

- 1. Щебеночно-мастичный асфальтобетон $h=100\text{мм}$
- 2. Стабилизированный грунт, с применением KINPRO NANO-System $h=290\text{мм}$



Результаты экспериментально-исследовательских работ в области технологии НАНОБЕТОНА

- 1. Технология производства наномодифицированной микрофибры (МБМ) с эффектом самоармирования: ТУ 5761-014-13800624-2004. МБМ предназначена для дисперсного армирования и наноструктурирования широкого спектра не только строительных, но так же дорожных и специальных материалов.
- 2. Технология производства легкого нанобетона с прочностью на сжатие до 50 МПа с водопоглощением 1-2% и морозостойкостью более 400 циклов при плотности 1200 кг/м³.
(наиболее перспективное в ближайшее время направление)
- 3. Технология производства ячеистого нанобетона: ТУ 5733-021-23380399-2006 с повышенной трещиностойкостью и прочностью на сжатие более 2,5 МПа при плотности 300 кг/м³. Подобный ячеистый нанобетон вдвое прочнее и надежнее обычного пенобетона.
(наиболее перспективное в ближайшее время направление)
- 4. Технология производства тяжелого баллистически устойчивого нанобетона, обеспечивающего баллистическую защиту по 6 классу при небольшой толщине – для систем защиты от внешней террористической угрозы как в составе обычных гражданских, так и специальных защитных сооружений.

НАНОТЕХНОЛОГИИ В КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Нанокерамика – поликристаллические материалы, полученные спеканием неметаллических порошков с размером частиц менее *100 нм*.

Нанокерамику обычно делят на **конструкционную** (для создания механически прочных конструкций) и **функциональную** (со специфическими электрическими, магнитными, оптическими и термическими функциями).

По внешнему виду нанокристаллический порошок похож на сверхмелкую пыль, размер его структурного элемента 10-30 нанометров.

Но именно это и придает керамическим изделиям из него необычайную прочность и огнеупорность. Из-за размеров частиц плотность материала после спекания намного выше, чем в обычной керамике, поэтому синтезируемые наноматериалы обладают совершенно уникальными свойствами, они устойчивы к механическим и химическим воздействиям, к воздействию высоких температур.



Начальное
состояние



Уплотненное
состояние

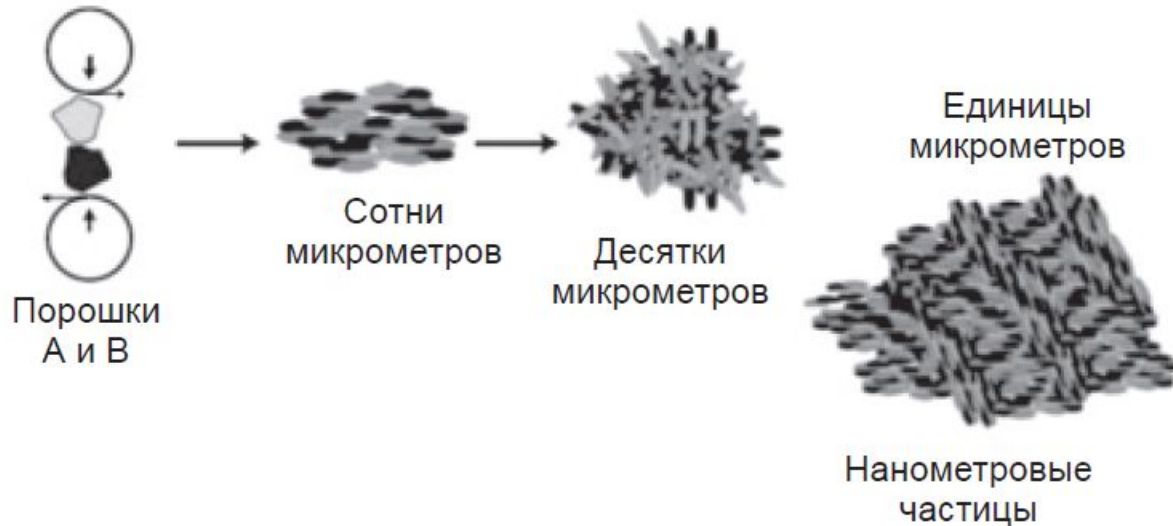


Керамика

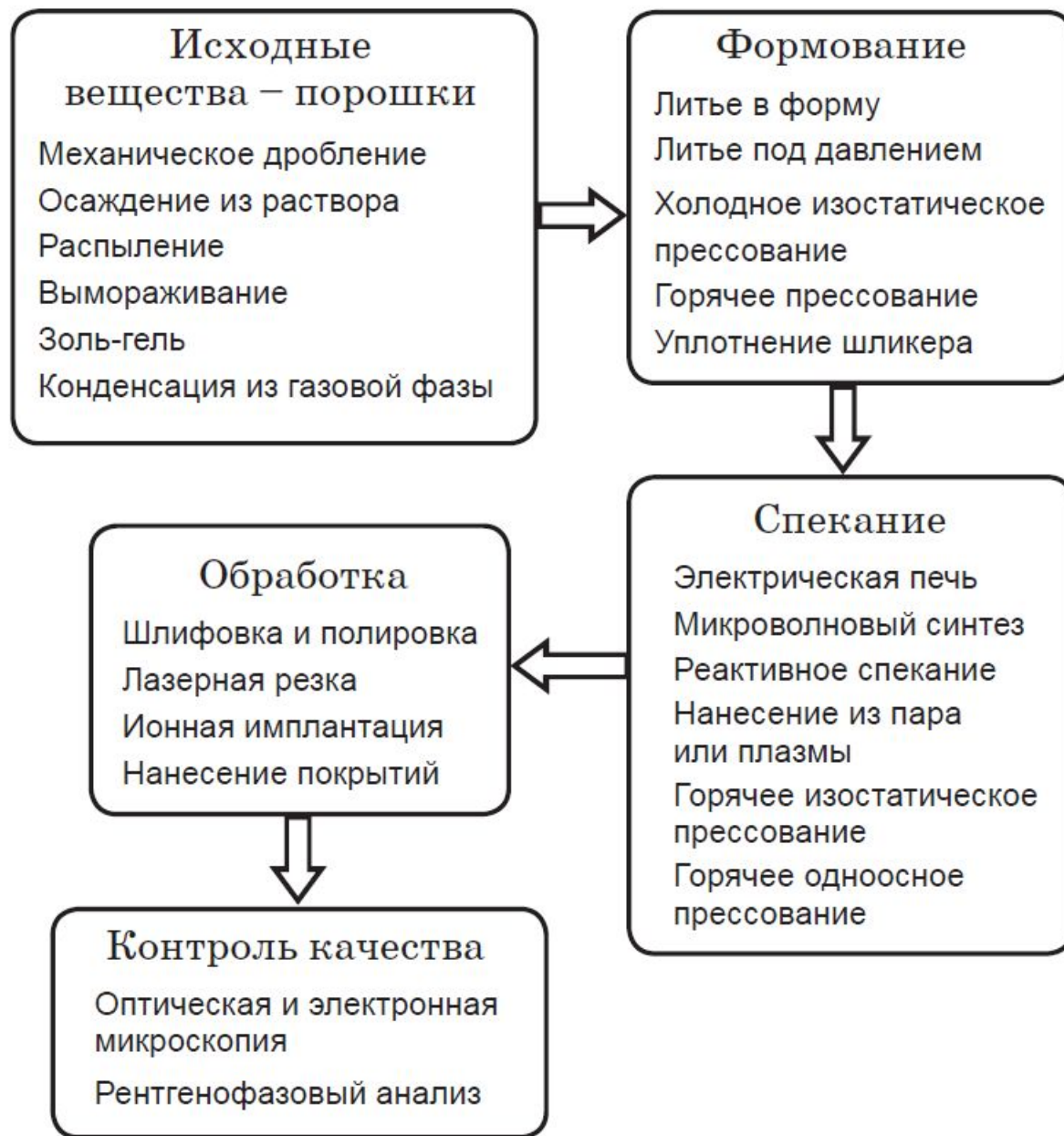
Основной проблемой при получении нанокерамики обычно является интенсивный рост зерна при спекании в обычных условиях. Для его предотвращения используются два основных метода:

1) введение в исходный порошок (шихту) нерастворимых добавок, локализуемых на границах зерен и препятствующих их срастанию;

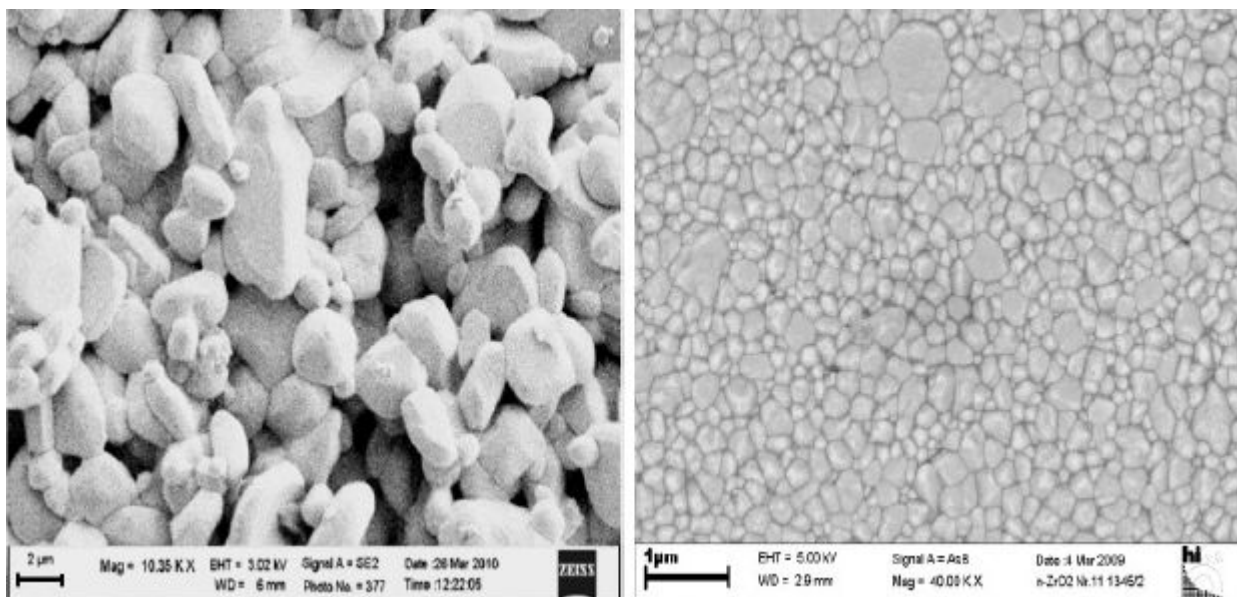
2) использование специальных методов и режимов уплотнения и спекания керамики, позволяющих значительно уменьшить продолжительность и(или) температуру высокотемпературных стадий ее получения (импульсное прессование, горячее прессование, искровое плазменное спекание, некоторые виды низкотемпературного спекания).



- Три направления применения нанотехнологий в производстве изделий из глинистого сырья:
- 1. Создание нанокерамики путем спекания **прессованного порошкообразного сырья** с нанодобавками или исходных наноразмерных неорганических веществ;
- 2. Создание нанокерамики путем спекания глин за счет наномодификации сырья добавками или различными видами физического воздействия – **создание прекурсоров**;
- 3. Применение глинистого сырья для создания **нанокомпозитов** на основе органического и неорганического сырья.



Пример 1

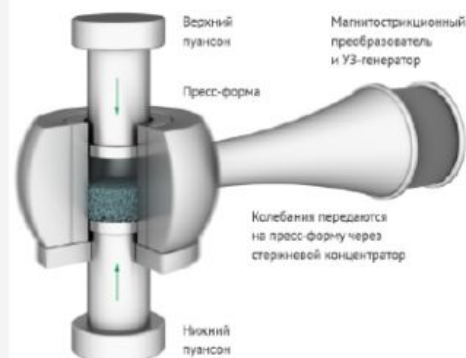


Сравнительная микроструктура обычной керамики (слева) и нанокерамики, (справа)

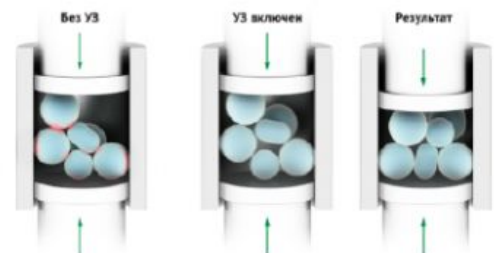
Изделия из наноструктурированной керамики

В основе производства — технология ультразвукового (УЗ) компактирования порошков неорганических неметаллических материалов с различными добавками, и следующее за этим спекание. В результате могут быть получены керамические изделия сложных геометрических форм с равномерной плотностью и структурой по всему объему.

Схема формы для УЗ-компактирования



Принцип УЗ-компактирования*

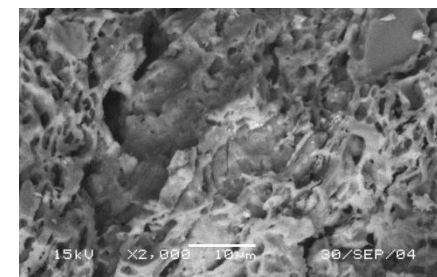


Пристеночное трение и трение между частицами препятствуют равномерному распределению плотности наночастиц.

Ультразвуковые колебания приводят к возникновению периодического отрыва поверхностей в паре трения «стенка-прессовка» и «частица-частица», таким образом, что силы трения начинают действовать только в момент соприкосновения поверхностей.

Наноструктурная керамика, финансируемая РОСНАНО

- **1. Разработчик наноструктурной керамики – ООО «Вириал» (Санкт-Петербург). Суммарная стоимость проекта – 1,6 млрд. рублей. Вклад РОСНАНО в уставной капитал ООО «Вириал» составляет 501,5 млн. рублей.**
- **В рамках проекта будет создан полный производственный цикл по выпуску из наноструктурных керамик и металлокерамик различных изделий, способных работающих в жестких условиях.**
- **2. Проект по созданию производства наноструктурированных порошков и сорбентов для различных отраслей промышленности Ульяновской компанией «Диатомовый комбинат».**
- **В основу уникальной технологии получения нанокерамики положен принцип объединения отдельных створок диатомита в прочные нанокластеры «мостиками» из кварца, карбидов и волластонита. Речь идёт об управляемом создании в теле материала на наноуровне своеобразной «кольчуги», придающей изделиям из диатомита более высокую прочность.**



Прозрачная керамика

Концепции получения прозрачной для видимого света керамики были разработаны 40 лет назад, однако до сих пор это достаточно сложная задача. Качественная прозрачная керамика обычно получается из веществ, имеющих кубическую кристаллическую структуру. В принципе, чем меньше размер зерен и число дефектов, тем выше должна быть прозрачность материала.

Для получения плотной прозрачной керамики необходимо использовать нанопорошки и проводить спекание при достаточно низких температурах, чтобы избежать значительного роста зерен. Исследователи из University of Michigan и Sandia National Laboratories (США) такие образцы.

В полученном порошке размер частиц не превышал 50 нм. Порошки спрессовывались в таблетки, сырая плотность которых составляла 60-63 % от теоретической. Далее таблетки спекались при 1400 °С до плотности 95 %, а после этого дополнительно подвергались изостатическому прессованию при тех же 1400 °С и итоговому отжигу при 1250 °С. В результате получались прозрачные таблетки.

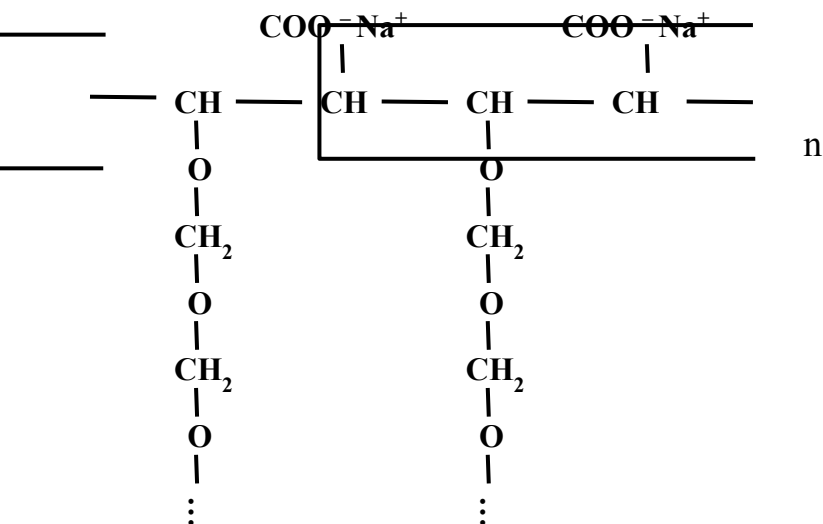
Нанокерамическое покрытие

Для обеспечения более высокой антикоррозийной стойкости металла (забор) создана новая технология защиты металлических панелей и столбов, экологически безопасная, простая в применении и одновременно недорогая. В конце 2004 года фирма Henkel начала выводить на рынок технологию, отвечающую всем вышеизложенным требованиям. Основным продуктом этой технологии является нанокерамический препарат **Vonderite NT-1**. Этот продукт служит как для приготовления раствора, так и для его корректировки.

При покрытии металлического забора нанокерамикой, достигается отличная адгезия полимерного красителя к подготовленным поверхностям.



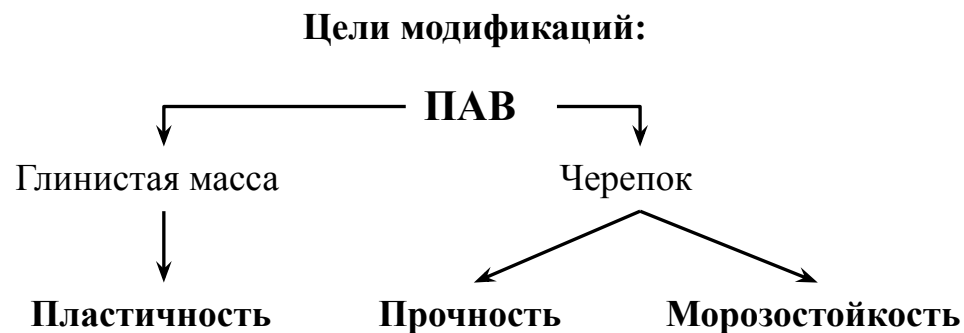
Наномодификация глинистого сырья при пластическом формовании



**Поликарбоксилаты
Arkema и Movercreate**

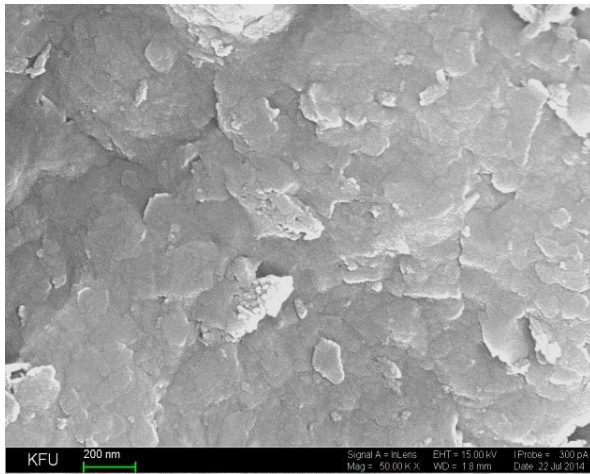


Содержатся МУНТ (0,1%)

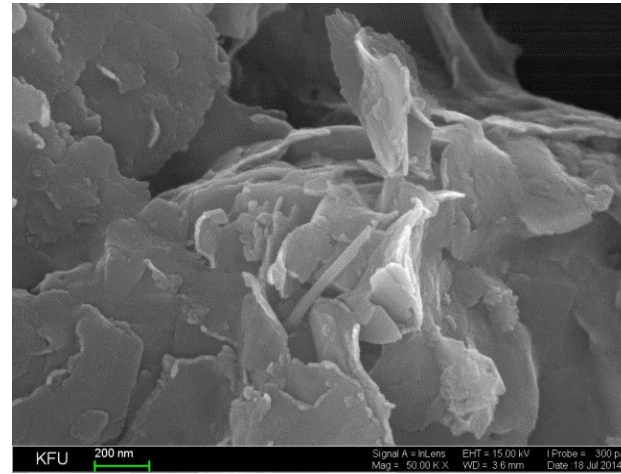


Arkema: водный раствор привитого сополимера акрилового поликарбоксилата и полиэтиленгликоля, стабилизированный хлоридом натрия

Электронные микрофотографии сырца глины

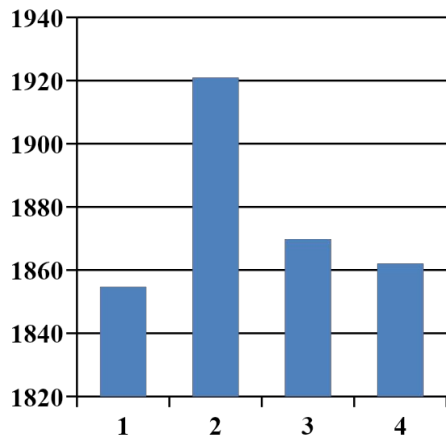


Исходная

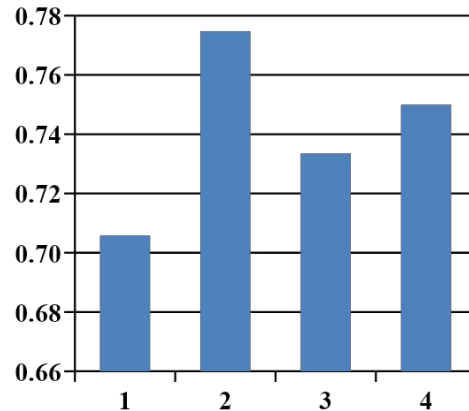


**Модифицированная
пластификатором Arkema**

Плотность сырца кг/м3



Прочность на сжатие, МПа



Состав шихты

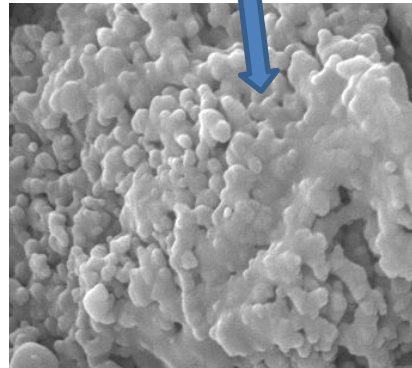
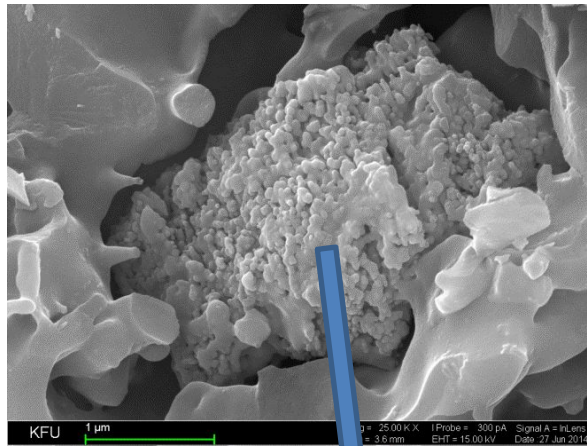
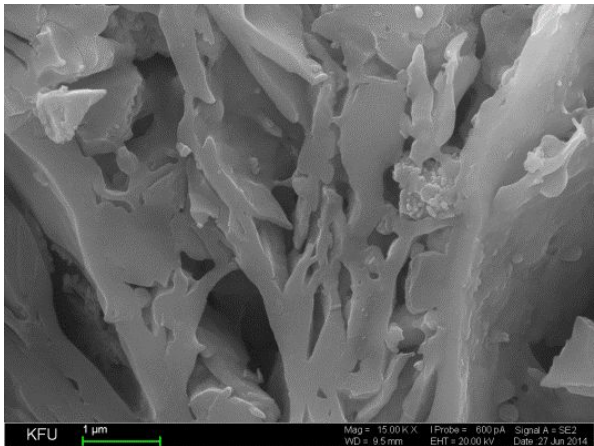
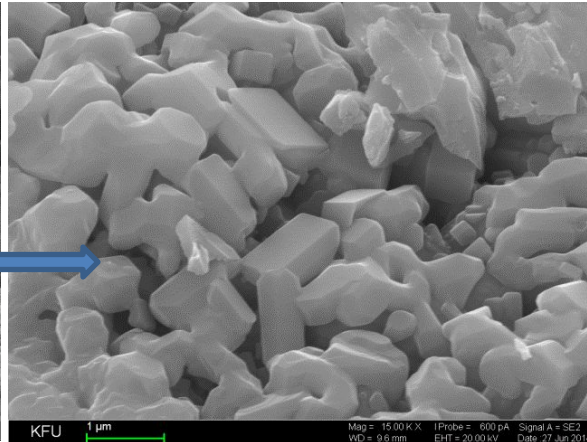
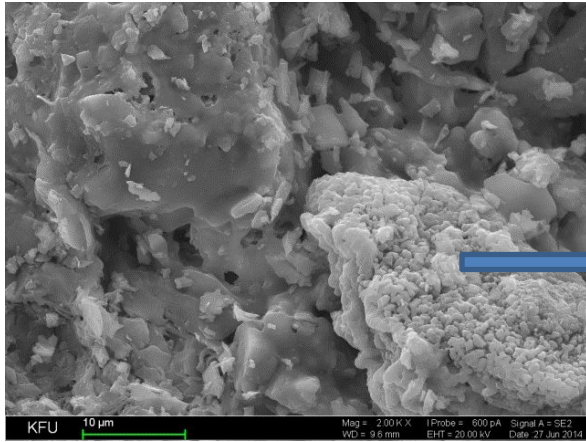
1 - 85% глина+15%песок

2 - 85% глина+15%песок+0,01%Arkema

3 - 85% глина+15%песок+0,01% ЛСТ

4 - 85% глина+15%песок+0,01%Movecreate

Электронные микрофотографии черепка, обожженного при 1000°C



Электронные микрофотографии черепка, обожженного при 1000°C из модифицированной глины пластификатором Arkema.

Выводы:

1. Теплопроводность УНТ достигает 2000-10000 Вт/(м*К);
2. Не все углеродные нанотрубки сгорают при обжиге вследствие препятствия доступа кислорода вовнутрь образцов;
3. В черепке немодифицированного образца идентифицируется образование крупных ромбовидных кристаллов правильной формы, в то время, как в черепке образца при модификации ПАВ формируются мелкие оплавленные кристаллы округлой формы.

Результаты испытаний кирпича

Температура сушки 70°C, время сушки 72 часа

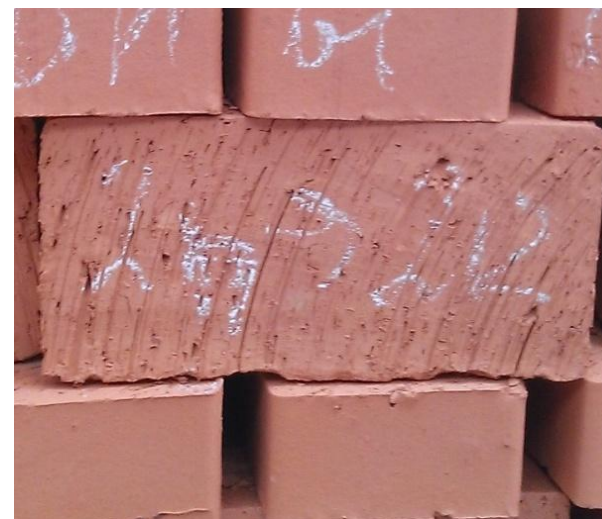
	серийный кирпич	Arkema 0,01%	Movcreate 0,01%	ЛСТ 0,3%
Плотность кг/куб. м.	Получение серийного кирпича невозможно	1828	1731	1800
Ризг. ср., МПа		3,14	2,42	2,43
Рсж. ср., МПа		25,84	15,22	27,47
Марка		M175	M100	M100

Температура сушки 60°C, время сушки 72 часа

	серийный кирпич	Arkema 0,01%	Movcreate 0,01%	ЛСТ 0,3%
Плотность кг/куб. м.	Получение серийного кирпича невозможно	1806	1809	1813
Ризг, МПа		2,70	2,52	2,16
Рсж, МПа		26,77	24,88	23,36
Марка		M125	M125	-

Состав керамической шихты:

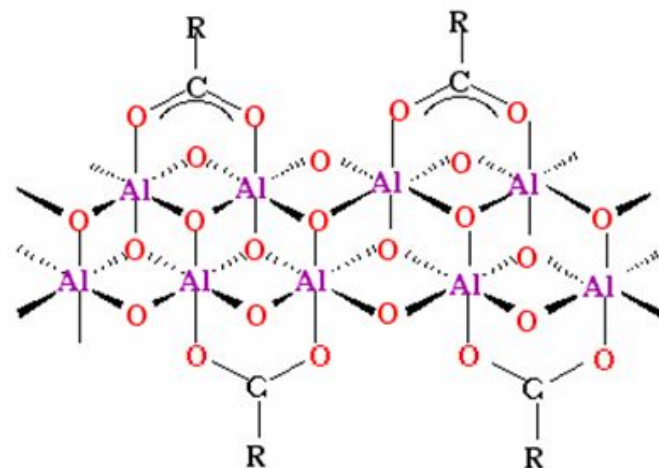
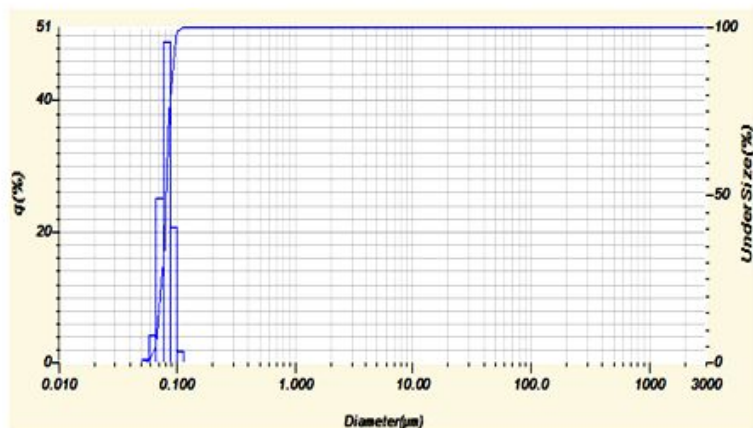
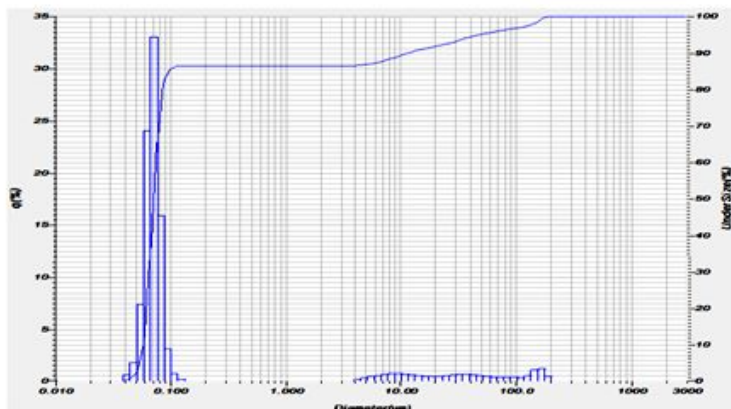
- Смесь глин 3- уступов Яушского месторождения (первый +второй уступы 40%, третий 60%);
- 17% кварцевый песок сверх масс;
- 6% опила сверх масс.



Наномодификация глинистого сырья при шликерной технологии формования

Алюмозоль –

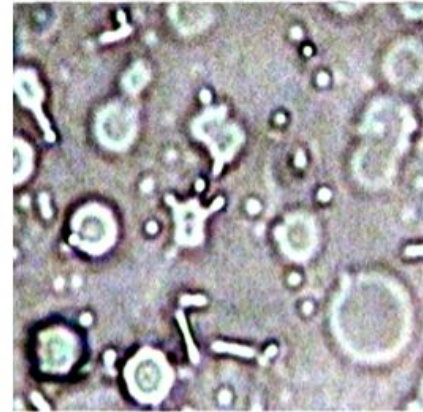
гидрозоль оксида алюминия, стабилизированный уксусной кислотой и имеющий $pH = 4,5$ и средний размер дисперсных частиц 80 нм, размер мицелл порядка 8 нм, дисперсная фаза гидрозолей состоит из одной кристаллической модификации – псевдобемита ($\gamma\text{-AlOOH}$) с размером первичных кристаллитов 3,1 – 3,4 нм



Небольшая доля частиц микронового размера после УЗ-воздействия (в течение 3 минут) легко диспергируется.



а)



б)

Микроструктуры зелей 10 % водных суспензий: а – бентонитовой глины, б – бентонитовой глины с добавкой 0,1 % алюмозоля

Наблюдается формирование сферических образований размером 5-15 мкм .
Очевидно идет образование органической составляющей на поверхности глинистых частиц.

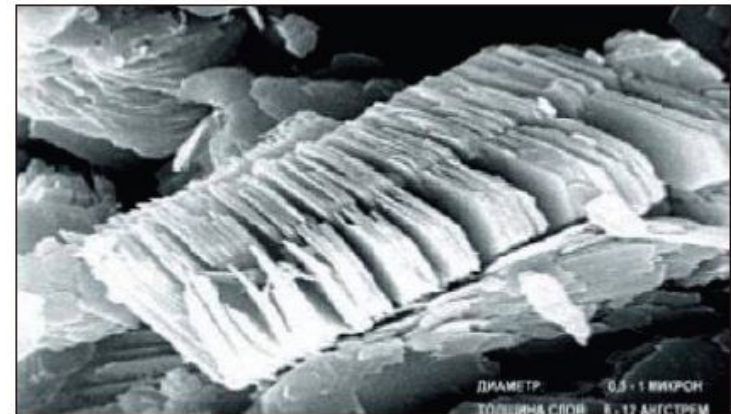
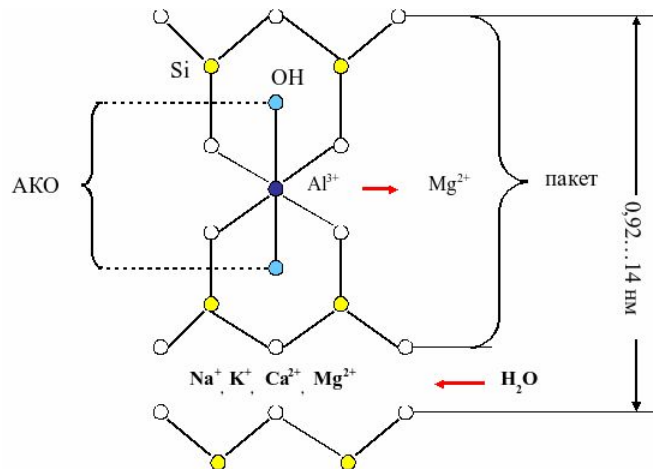


Рис. 6 Электронномикроскопический снимок. Пакеты (кристаллиты) монтмориллонита, группирующиеся в частицы.

Типы матриц в композите

- Полимерная
- Цементная



Наиболее распространены в связи с низкой стоимостью приготовления

- Углеродная

Важны при изготовлении лёгких структур, которые должны выдерживать высокие температуры (элементы шатлов).

Высокая стоимость приготовления.

Подвержены окислению $2C + O_2 \rightarrow 2CO$

- Керамическая

Лучше углеродных устойчивы к окислению.
Хуже развиты

- Металлическая

Высокая тепло- и электропроводность.
Устойчивость к высоким температурам и огню.

Высокая стоимость приготовления

Полимерные нанокомпозиты

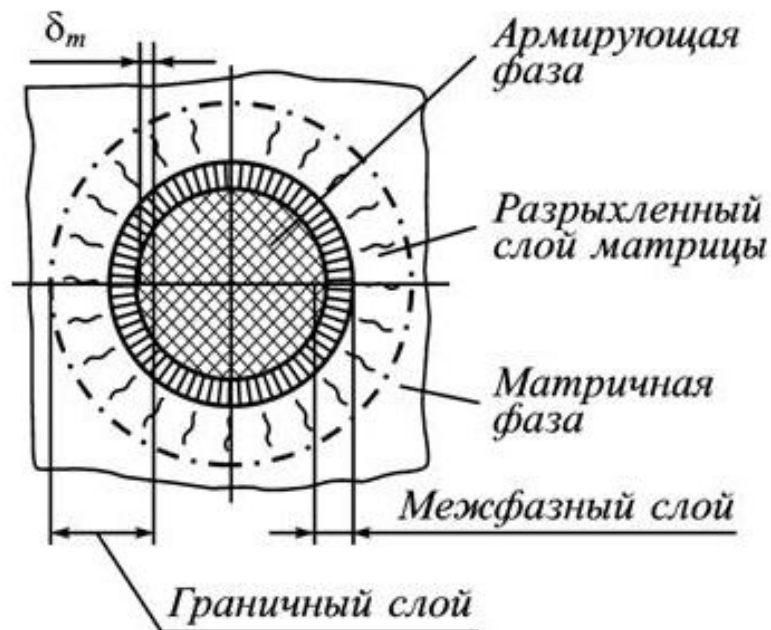
ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ: ПОЛИМЕРЫ, СОВМЕЩЕННЫЕ С НАНОЧАСТИЦАМИ (ДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ, СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ ИЛИ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ)

МОТИВАЦИЯ – СОЕДИНЕНИЕ В ЕДИНОЕ ЦЕЛОЕ СВОЙСТВ, ПРИСУЩИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЯМ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

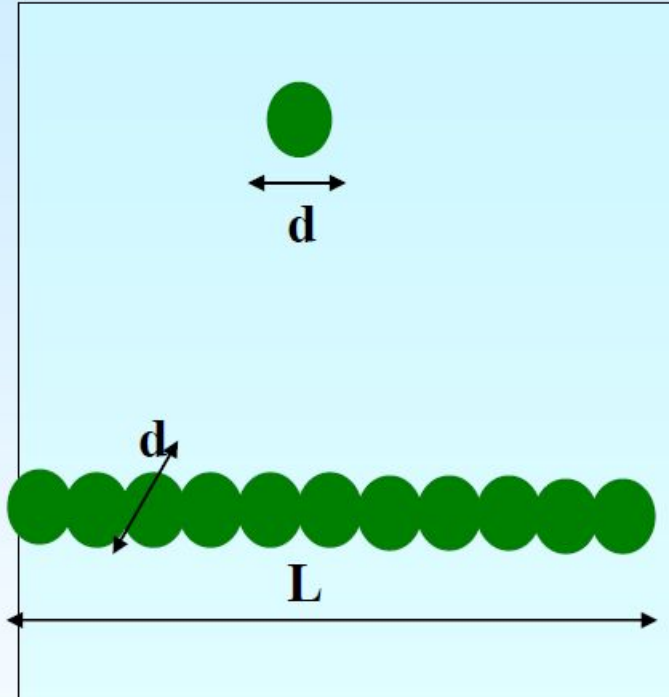
ОТ ПОЛИМЕРОВ: ГИБКОСТЬ, ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ, РАЗВИТЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ

ОТ НАНОЧАСТИЦ: ТВЕРДОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ

В СОВОКУПНОСТИ: РАЗВИТЫЕ МЕЖФАЗНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ, СПЕЦИФИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ, МОДИФИКАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ, БАРЬЕРНЫХ И ДР. СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ



Гигантская асимметрия молекул

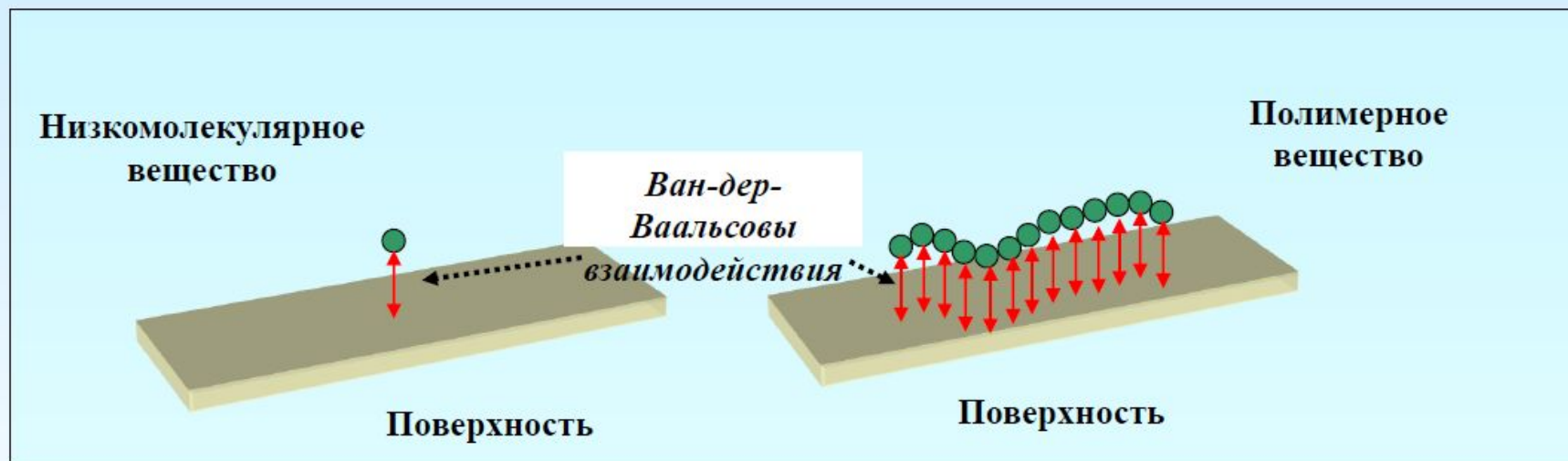


Следствие асимметрии макромолекул – их ГИБКОСТЬ

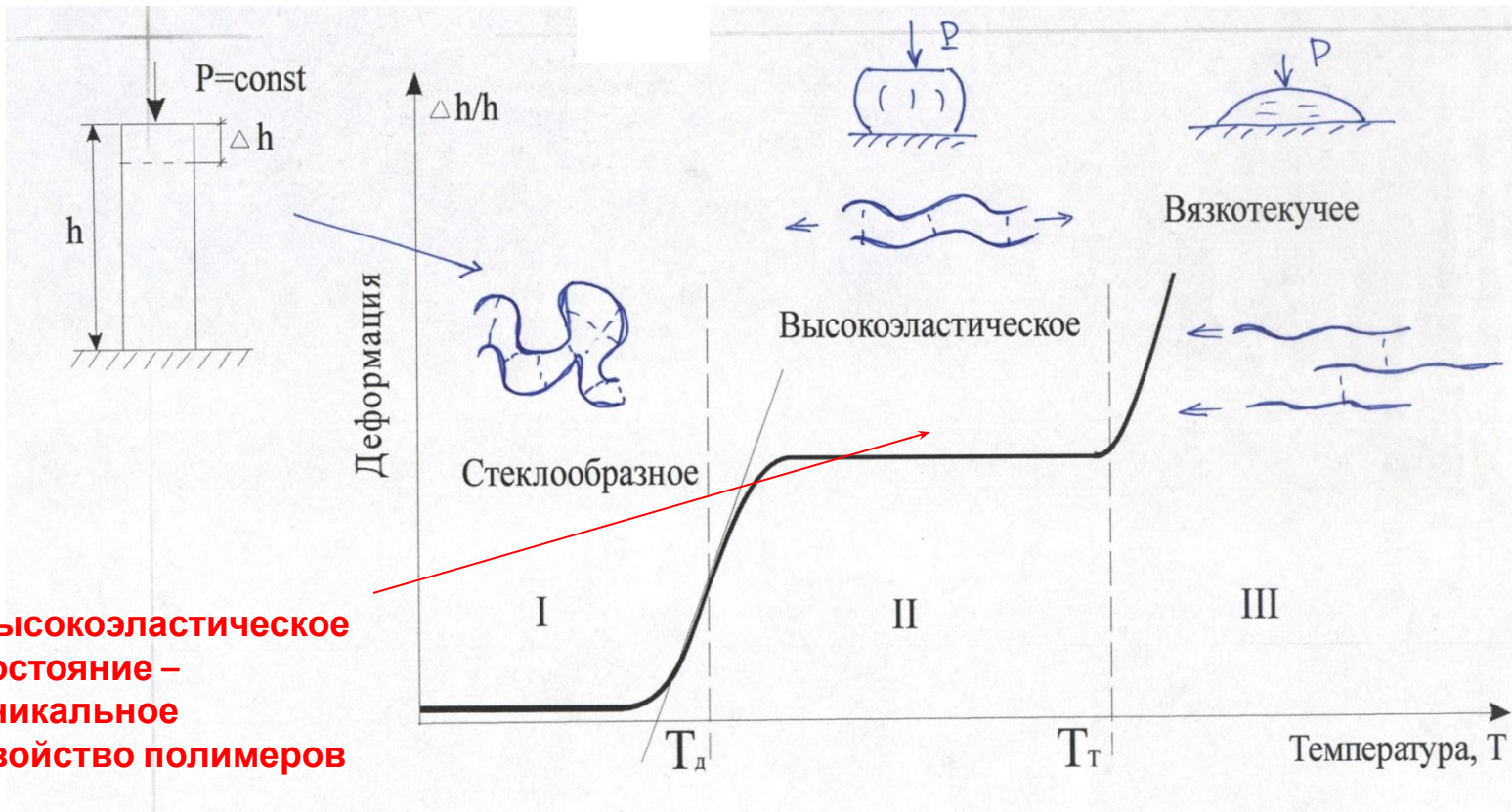


Мерой гибкости макромолекул служит сегмент Куна

Взаимодействие полимеров с поверхностью наполнителей



Термомеханическая кривая для линейных аморфных полимеров



Высокоэластическое состояние – уникальное свойство полимеров

Небольшие по величине упругие обратимые деформации, E - велико

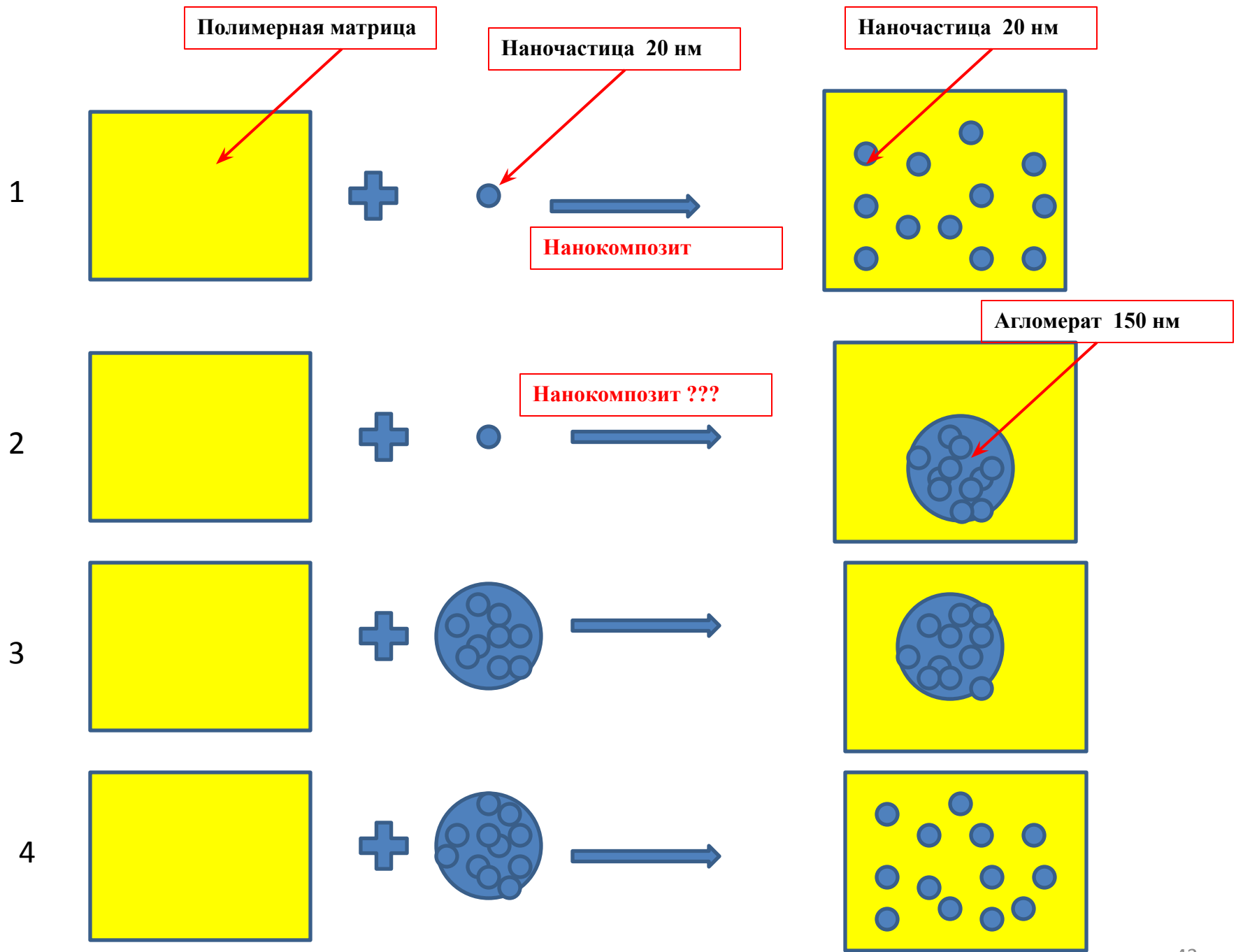
$T_{ст}$

Большие по величине упругие обратимые деформации, E - мало

$T_{тек}$

Необратимые деформации (течение)

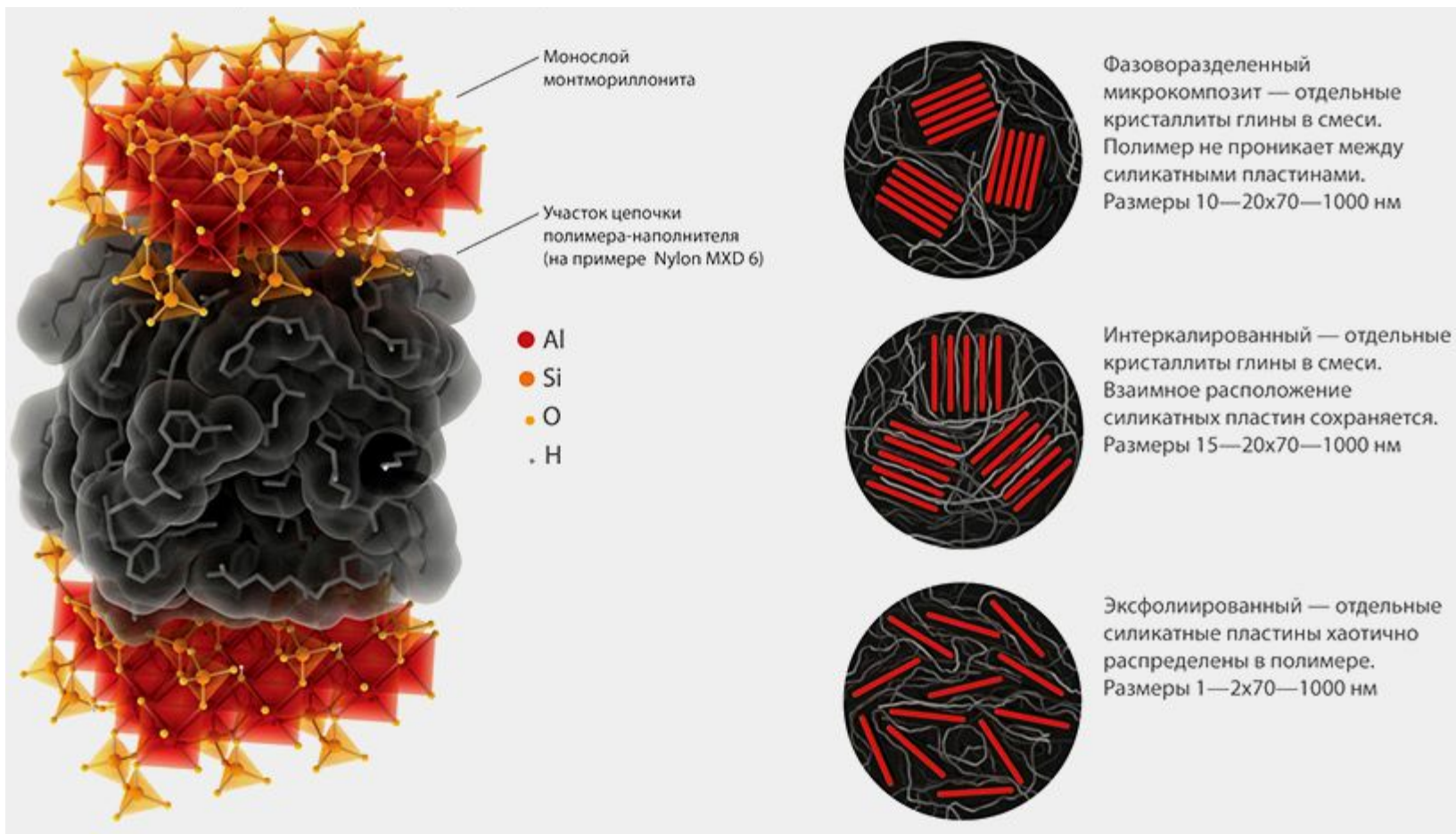
$T_{ст.}$ - температура стеклования; $T_{тек}$ - температура текучести

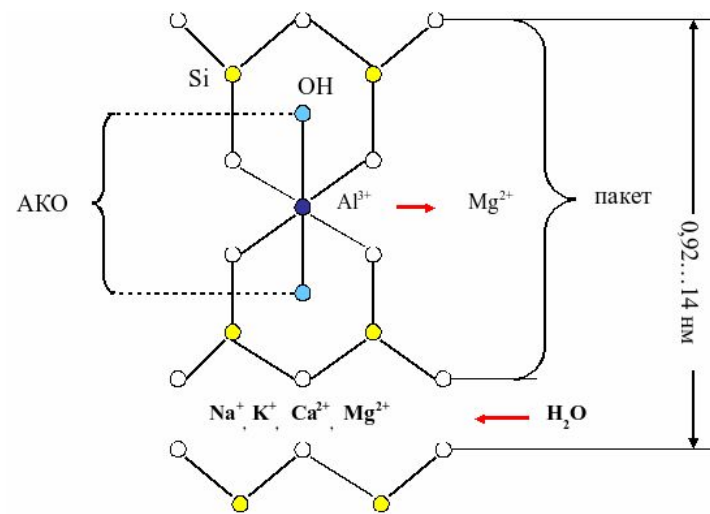
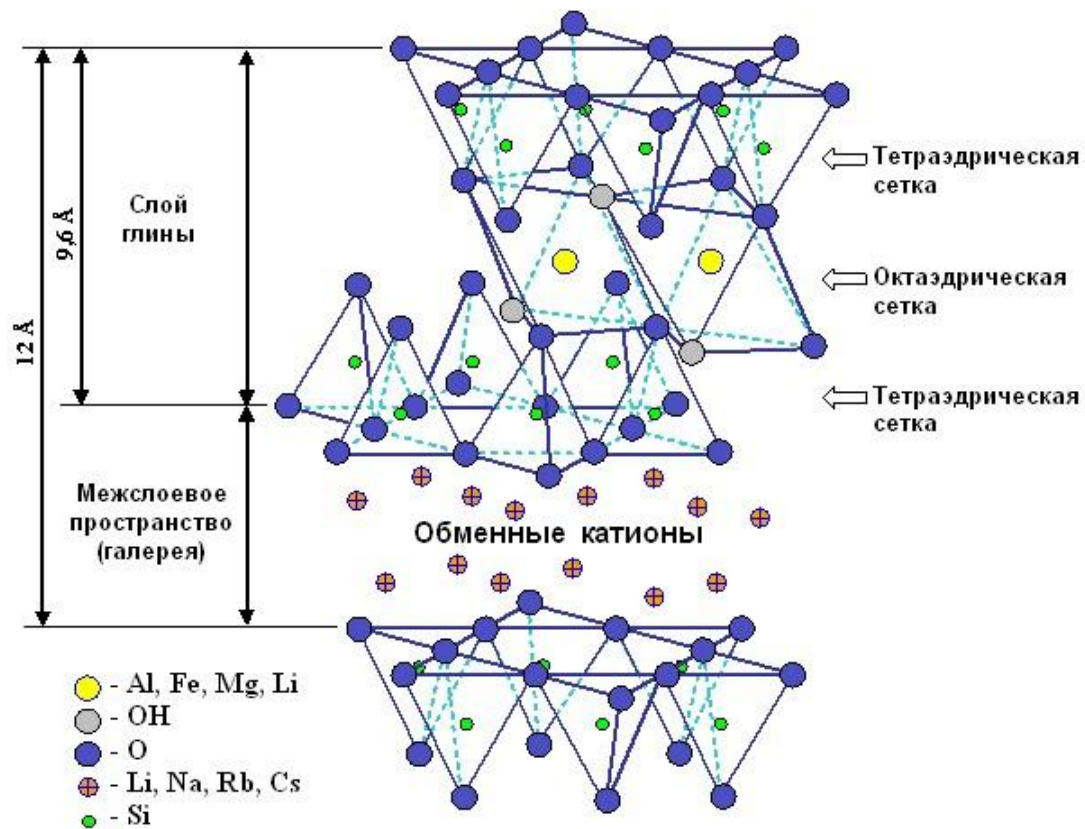


Основные виды нанонаполнителей для
полимерных матриц:

- Слоистые силикаты
- Углеродные наноструктуры

Первыми представителями наноразмерных наполнителей, нашедших наряду с углеродными наноструктурами промышленное применение стали **слоистые наносиликаты** (алюмосиликаты, бентониты, монтмориллониты, магнийсиликаты и др.), в первую очередь, для создания полимерных нанокомпозитов. Идейная основа их применения - расслоение структуры глинистых частиц до нанопластинок, что повышает прочностные и барьерные свойства композитов.





Кристаллы монтмориллонита (ММТ) состоят из чередующихся слоев катионов и отрицательно заряженных слоев силикатов. Каждый слой находится на расстоянии от другого слоя, определяемом ван-дер-ваальсовыми силами, и образует межслоевое пространство или галерею. Галереи, как правило, содержат катионы, компенсирующие отрицательный заряд, сформированный изоморфной заменой атомов, образующих кристалл (Mg^{2+} на месте Al^{3+} в монтмориллоните). В основном это катионы гидратированных щелочных или щелочноземельных металлов.

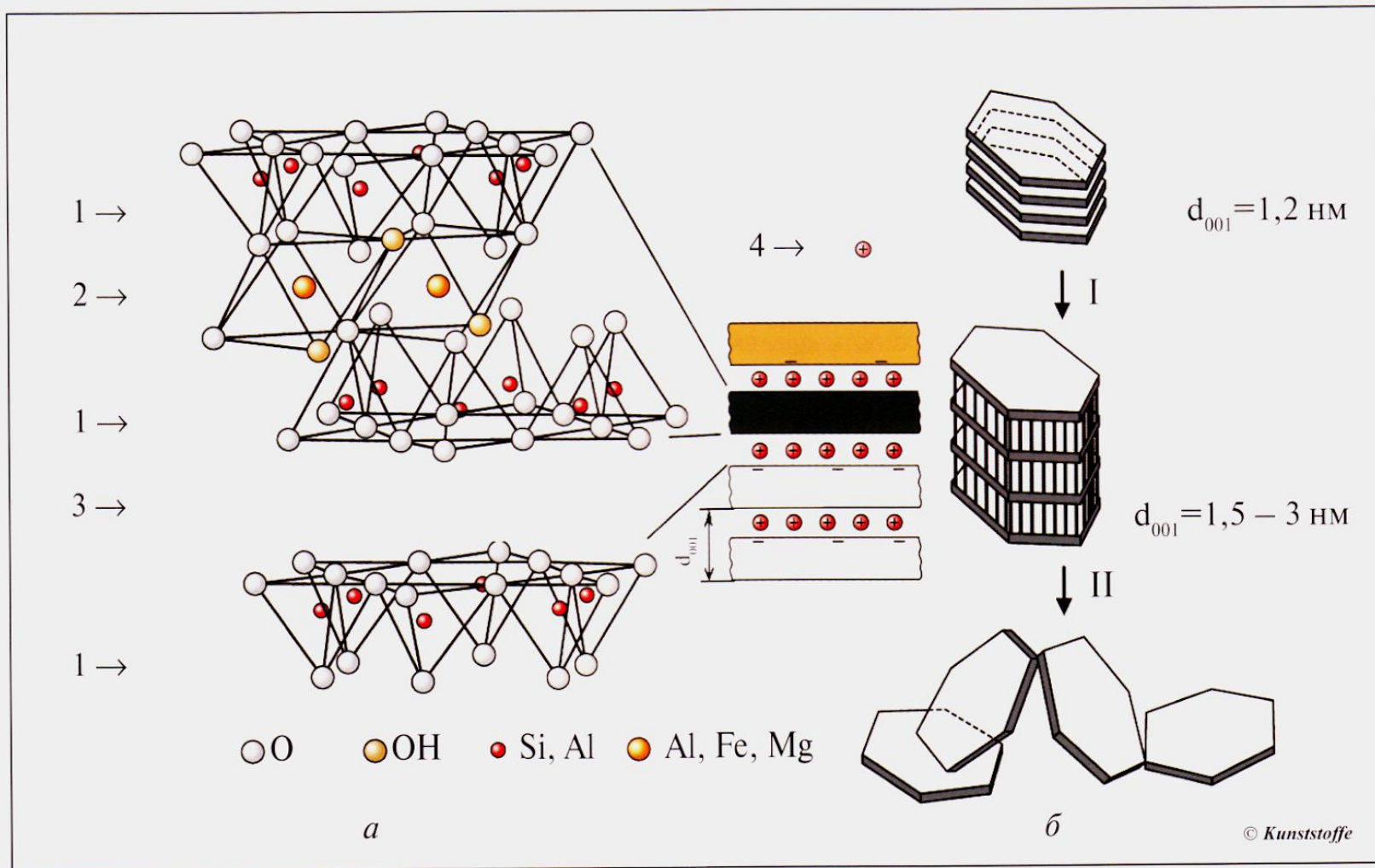


Рис. 7. Структура слоистого силиката (а) и схема образования нанопластинок (б) после его интеркаляции (I) и расслаивания (II) [источник: Kunststoffe, 2006, № 6, S. 47]: 1 – слой тетраэдров; 2 – слой октаэдров; 3 – промежуточный слой из гидрофильных органиофобных катионов и нейтральных молекул воды; 4 – катионы в исходном состоянии (до интеркаляции – неорганические типа Na^+ , K^+ , Ca^{++} , а после – органические)

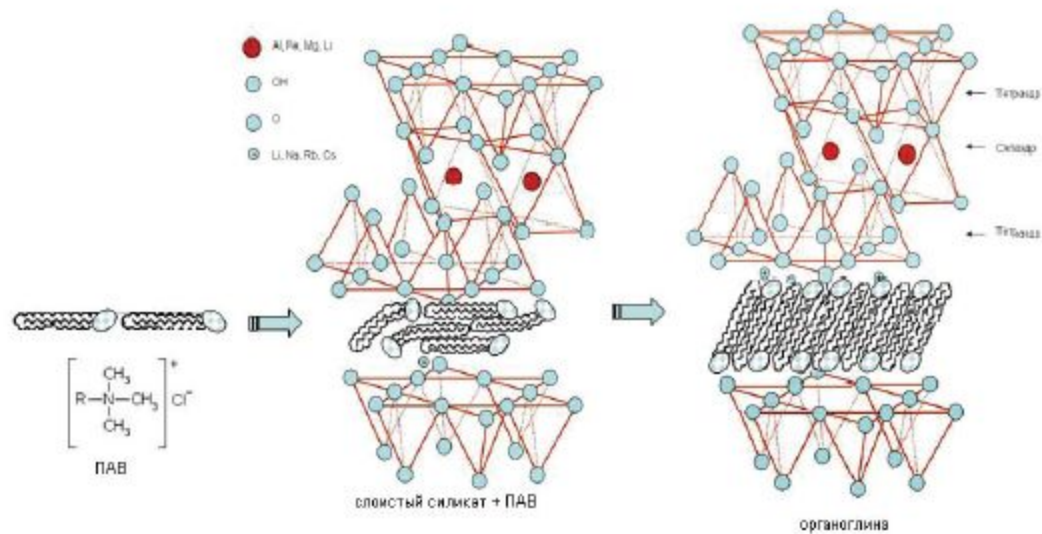
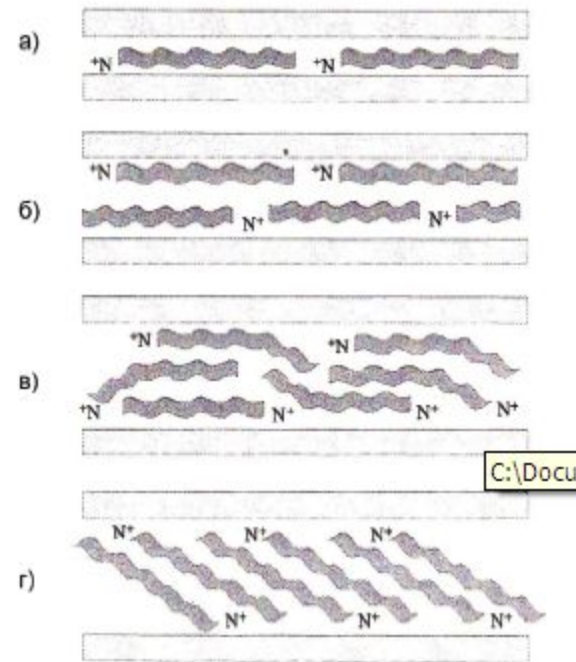


Рис. 7 Схема органомодификации монтмориллонита



C:\Docu

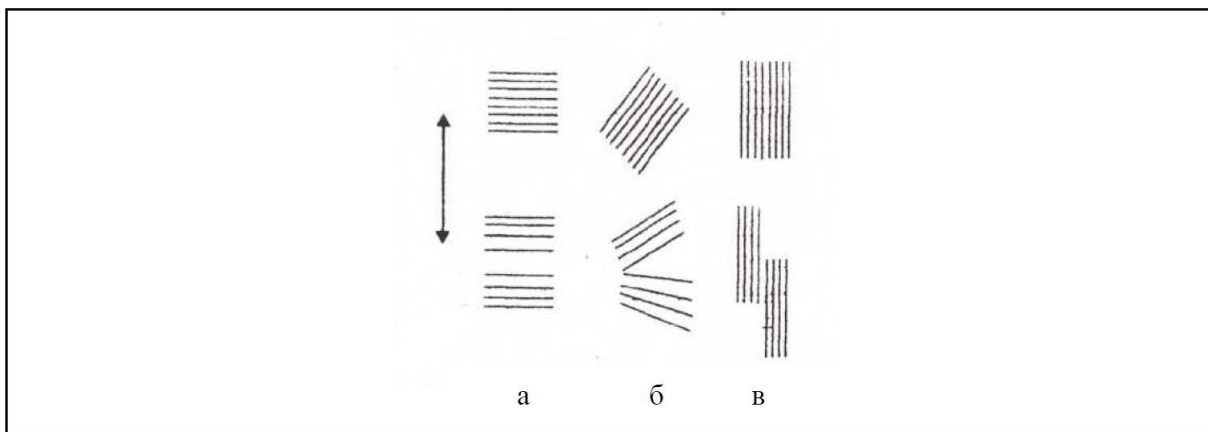


Рис. 4 - Схематические модели микромеханических деформационных процессов, происходящих в стопках силикатных слоев в зависимости от их ориентации по отношению к приложенному напряжению (направление нагрузки показано стрелкой): а) модель расщепления; б) модель раскрытия; в) модель скольжения

Возможное расположение органической молекулы между слоями монтмориллонита:
 а- монослой; б – бислой; в - тримолекулярный слой; г – парафиновый слой.

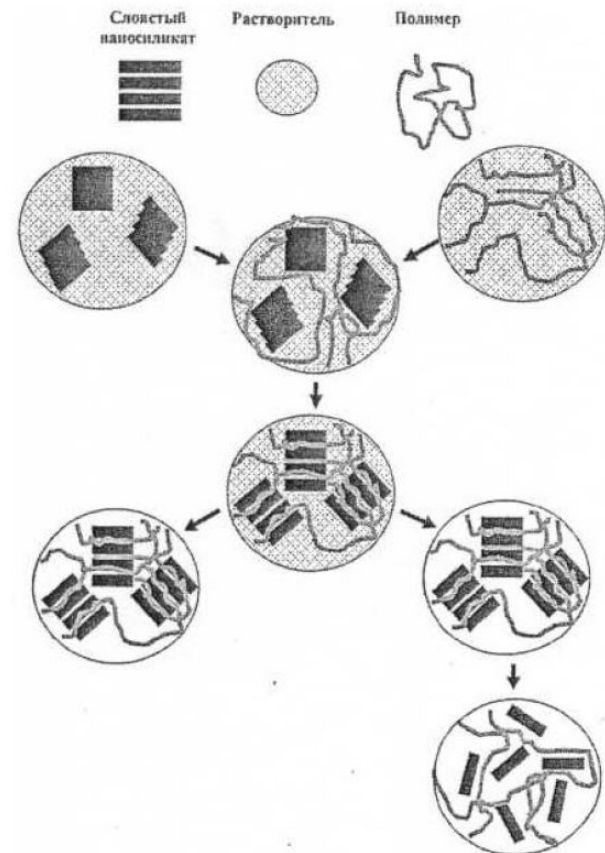
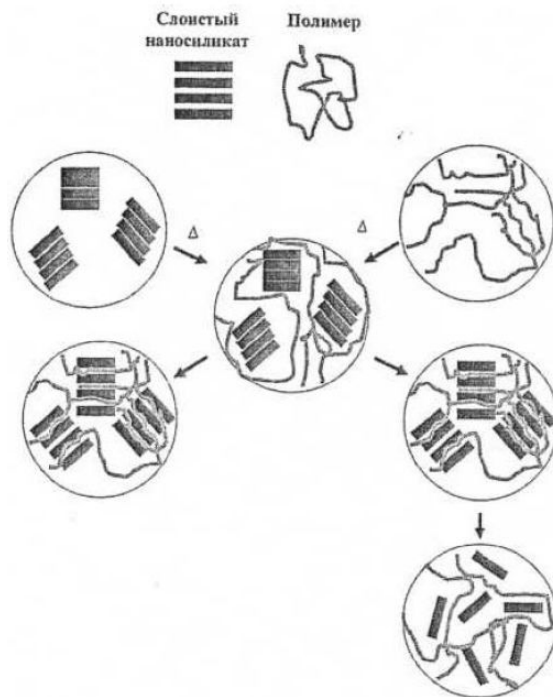
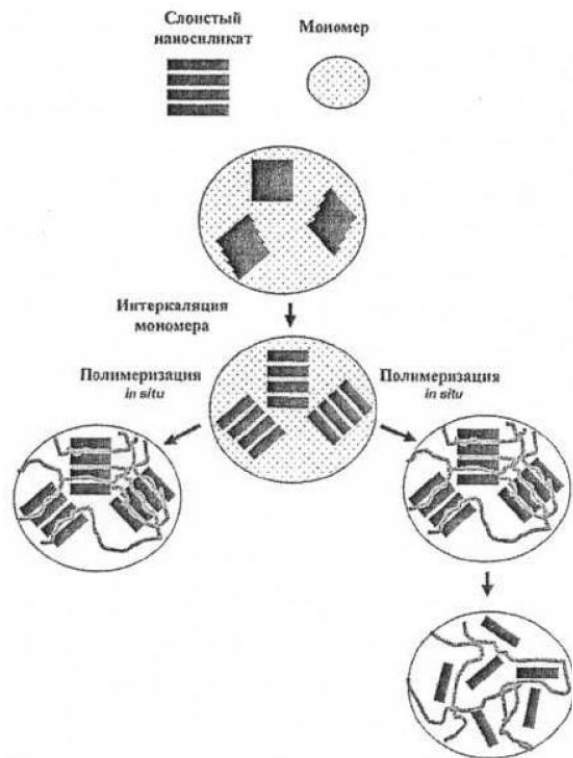
Способы совмещения твердых частиц с полимерами

Существует два основных способа :

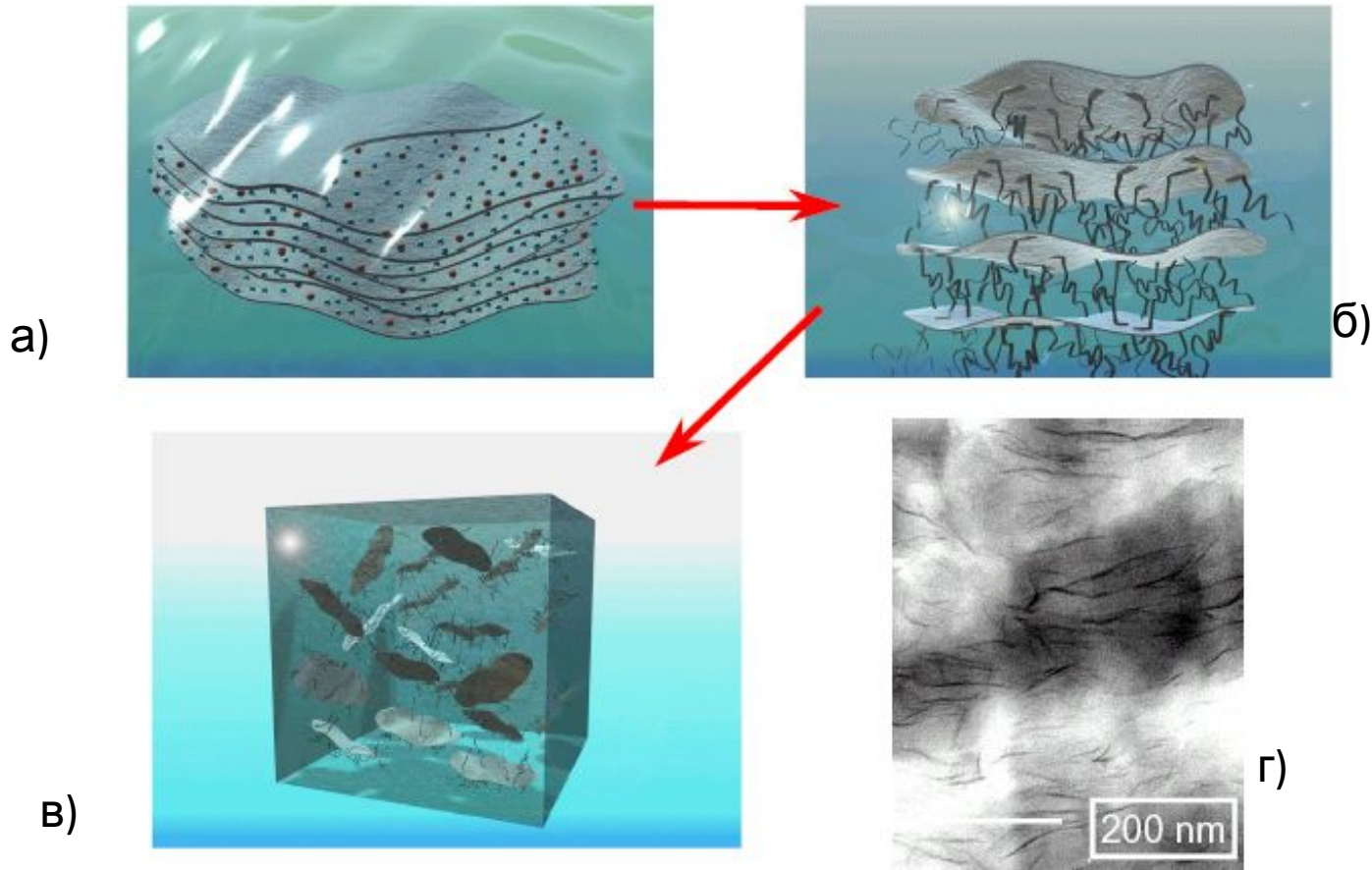
**(I) РЕАКЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ /
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ (in-situ)**

**(II) МЕХАНИЧЕСКОЕ СМЕШЕНИЕ РАСПЛАВОВ /
РАСТВОРОВ
С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ**

Способы получения полимерсиликатного нанокompозита



(I) Схема иммобилизации молекул мономера в межслоевых пространствах (а) с последующей полимеризацией (б) и разрушением кристаллической структуры ММТ (в)



электронно-микроскопический снимок эксфолированной системы (г)

Свойства полимерсиликатных нанокомпозитов зависят от следующих факторов:

- объемной доли наполнителя;
 - соотношения свойств наполнителя и матрицы;
 - характеристического отношения наибольшего линейного размера частицы наносиликата к ее толщине:
- ориентации частиц наносиликата в объеме полимера;
 - степени интеркаляции и эксфолиации;
 - удельной поверхности наносиликата;
 - межфазных явлений на границе раздела полимер–наполнитель.

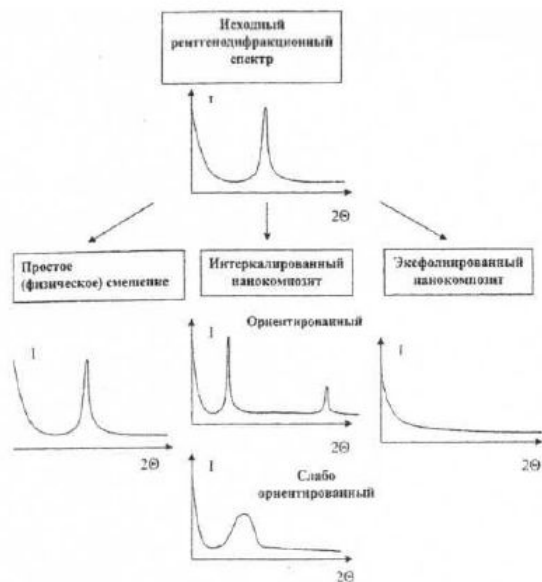
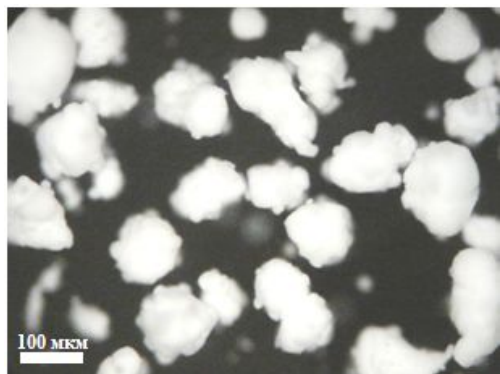


Рисунок 6. Рентгенодифракционные спектры полимерсиликатных композитов

Совмещение порошка УНТ через приготовление премиксов с полимером

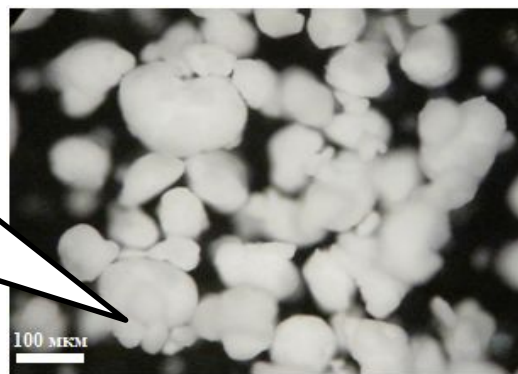
Исходный суспензионный ПВХ



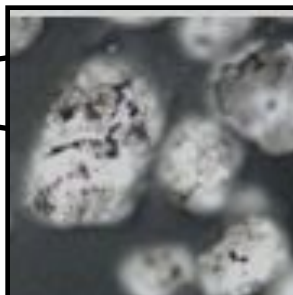
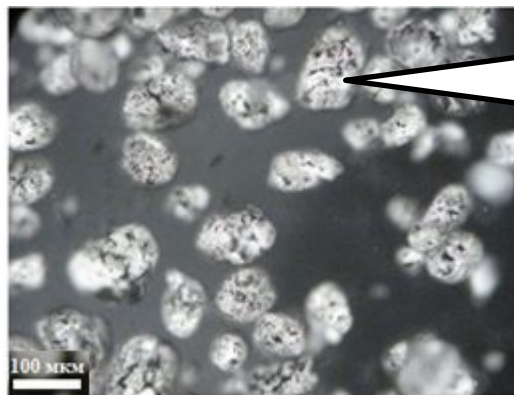
Суспензионный ПВХ после обработки
в планетарно-шаровой мельнице



Стремящиеся к
агрегированию
зерна ПВХ

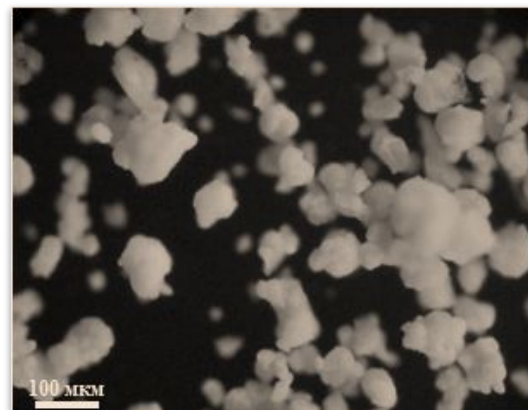


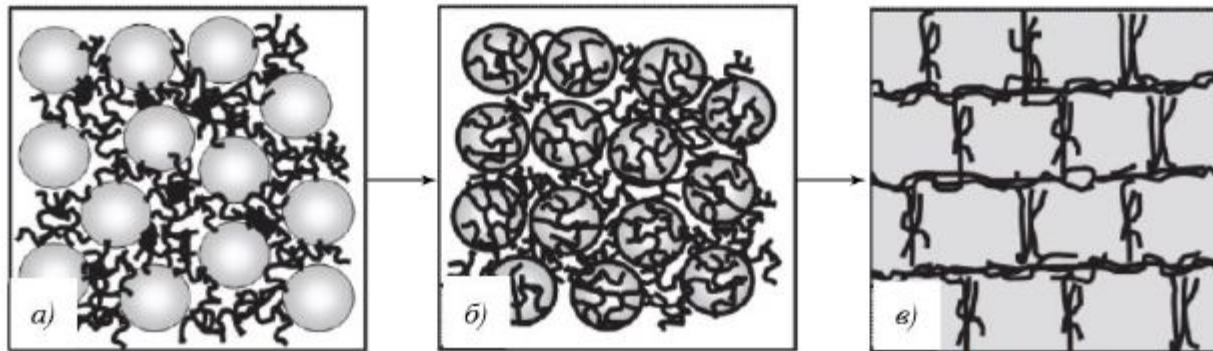
Премикс ПВХ с МУНТ



МУНТ на
поверхности
зерна ПВХ

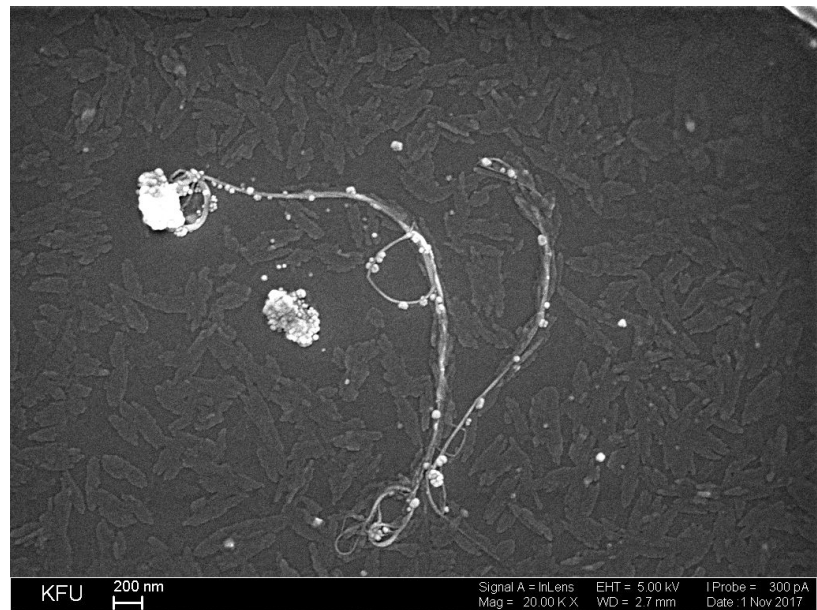
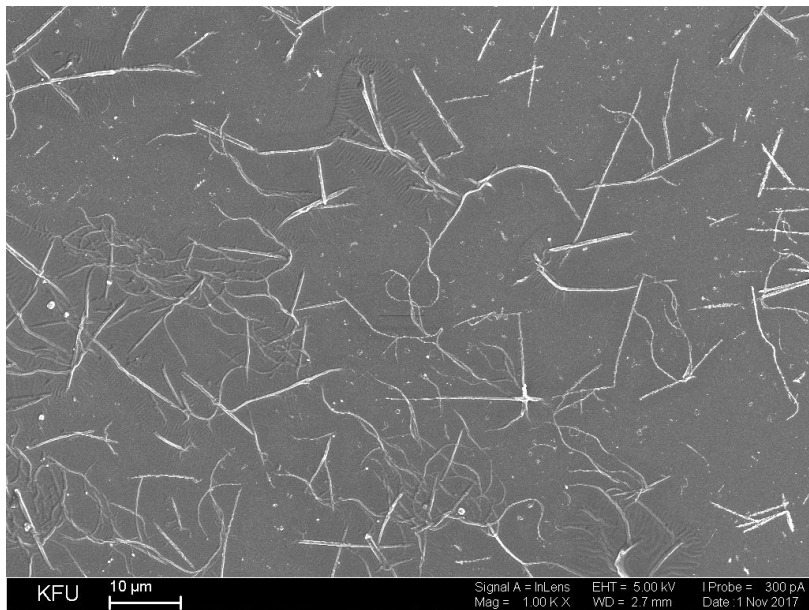
Премикс ПВХ с водной
суспензией МУНТ



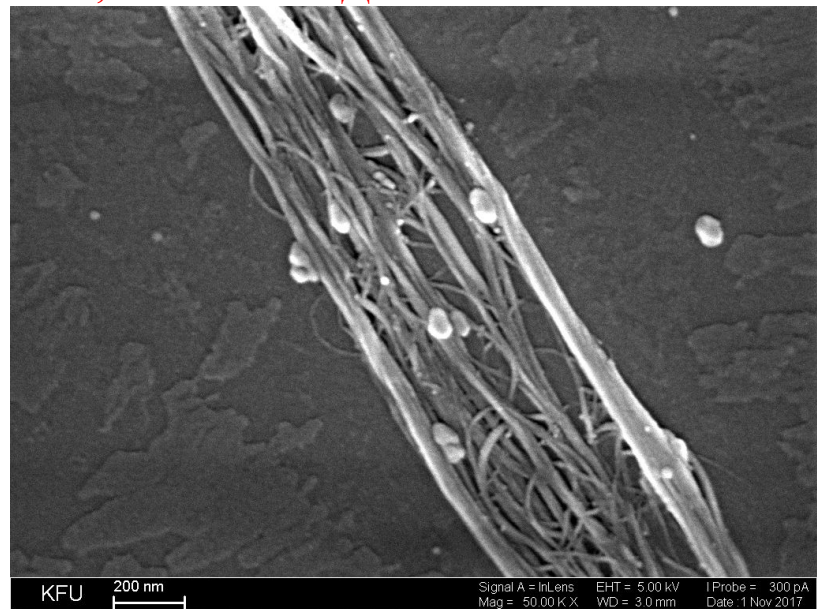
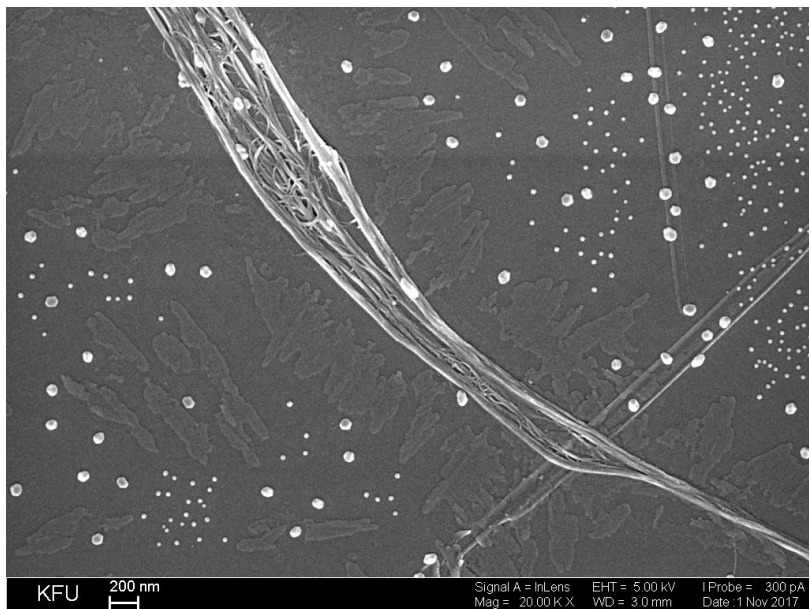


**Схема получения нанокompозита ПВХ/УНТ для создания
электропроводящих материалов [1]**

1. Mamunya Ye., Boudenne A., Lebovka N., Candau Y., Lisunova M. Electrical and thermophysical behaviour of PVC – VWCNT nanocomposites // Compos. Sci. Techn. 2008.V.68. P.1981-1988. (нанесение на поверхность зерен ПВХ в шаровой мельнице УНТ и горячее прессование). Концентрация 0,05 об.%.
2. Grunlan J.C., Mehrabi A.R., Bannon M.V., Bahr J.L. Water-based single-walled nanotube-filled polymer composite with an exceptional low percolation threshold // Adv. Mater. 2004. V. 16. No. 2, P.150-153. (диспергирование зерен ПВХ в водной дисперсии УНТ, сушка и горячее прессование). Концентрация 0,04 об%.
3. Goldel A., Potschke P. Carbon nanotubes in multiphase polymer blends Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications. Woodhead Publishing Limited, 2011. P.587-620. (введение УНТ в двухфазные полимерные смеси).

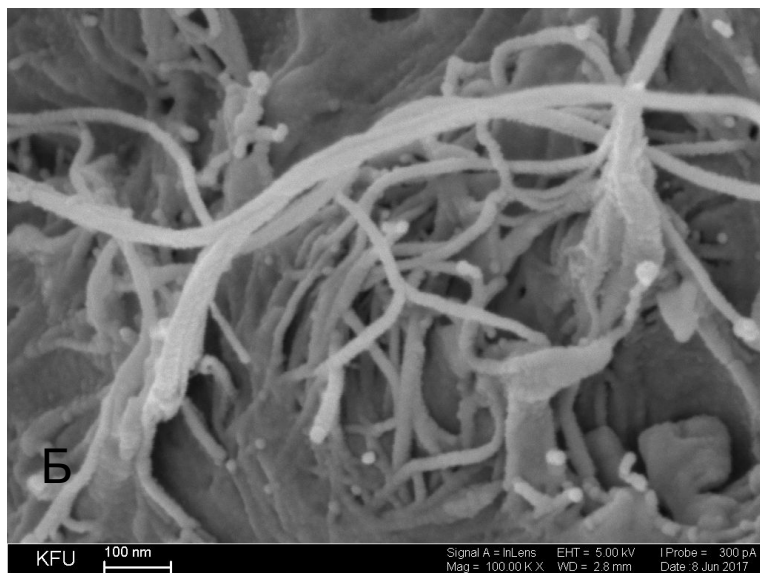
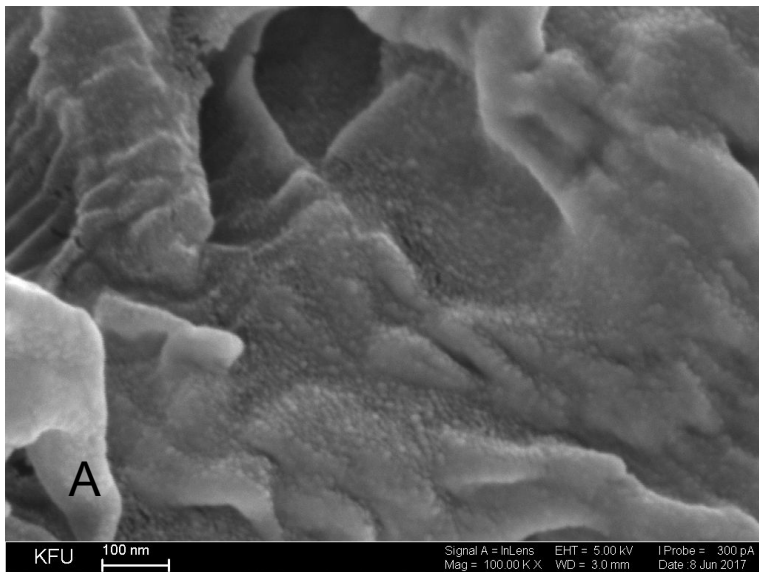


0,1% ОУНТ в ДОФ



10% ОУНТ в ДОФ

Для снижения статического электричества в линолеумах...



Микрофотографии поверхности хрупкого
скола экструдатов ПВХ-ДПК -образцов: А- без
модификатора; Б – с 0,1 м.ч. ОУНТ; С – с 0,01
м.ч. ОУНТ (масштаб 100 нм)

**Для увеличения степени наполнения полимеров
древесной мукой**

Эффекты наномодификации полимеров

Сравнительные свойства полиэтилена высокого давления
и композитов на его основе

Наименование свойств	Наименование материала				
	ПЭВД	ПЭВД+4,0% (мас.) монтмориллонита		ПЭВД+4,0% (мас.) органомодифицированного монтмориллонита	
		Показатели свойств	Изменение свойств	Показатели свойств	Изменение свойств
Модуль упругости при разрыве, ГПа	0,25	0,16	Снижение на 30%	0,4	Увеличение в 1,6 раза
Время остаточного горения, с	>60	30–40	Снижение в 1,5–2,0 раза	20	Снижение в 3–4 раза
Температура рабочая, °С	+60	+60	Без изменений	+80	Увеличение на 25%
Колебание усадки, %	1,0–2,5	0,8–2,0	Снижение на 20%	0,3–0,5	Снижение в 7 раз

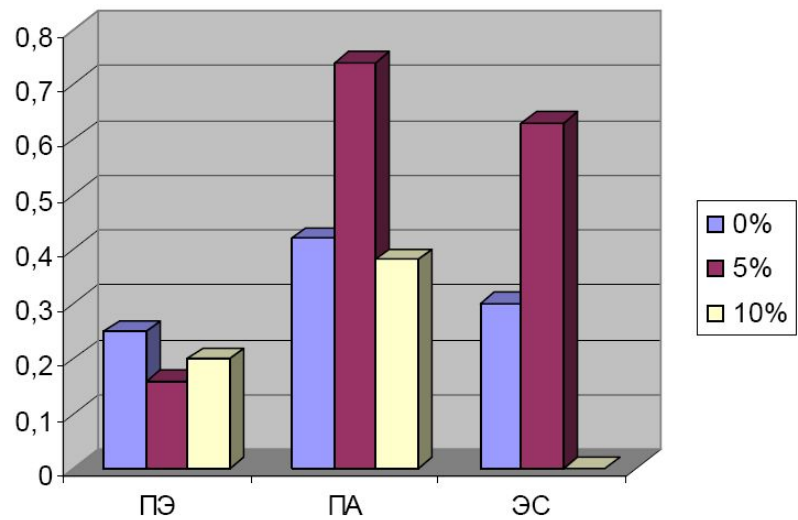
Свойства нейлона-6 и нанокompозита на основе нейлона-6

Полимерный материал	Модуль упругости, ГПа	Прочность при изгибе, МПа	Температура деформации, °С	Ударная вязкость, кДж/м ²	Водопоглощение, % (мас.)	Коэффициент линейного термического расширения
Нейлон-6	1,11	68,6	65	6,21	0,87	$13 \cdot 10^{-5}$
Нанокompозит на основе нейлона-6	1,87	97,2	152	6,06	0,51	$6,3 \cdot 10^{-5}$

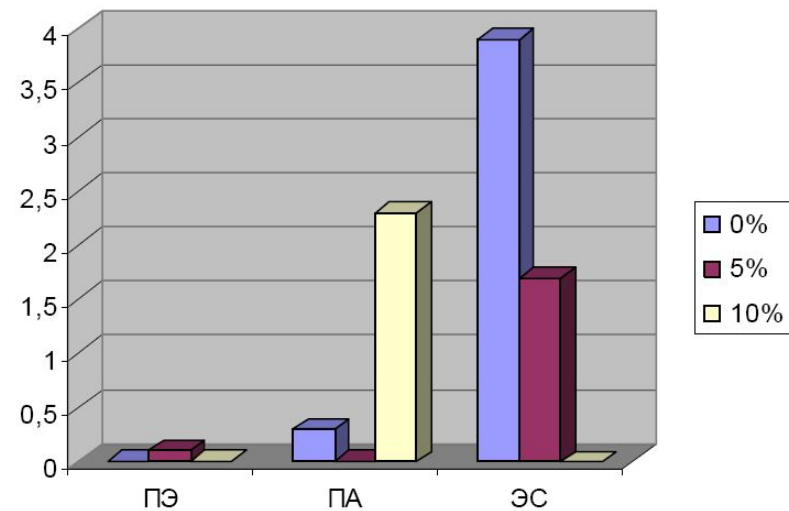
Воздействие 6% наноглины на свойства гомополимера ПП

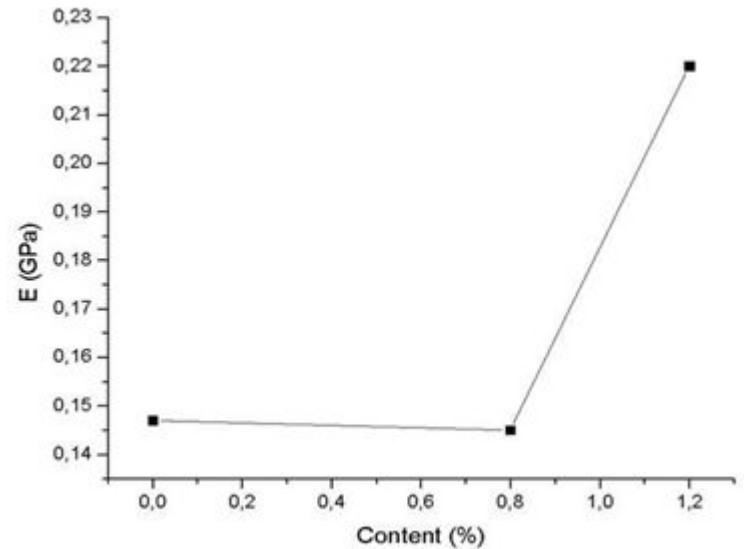
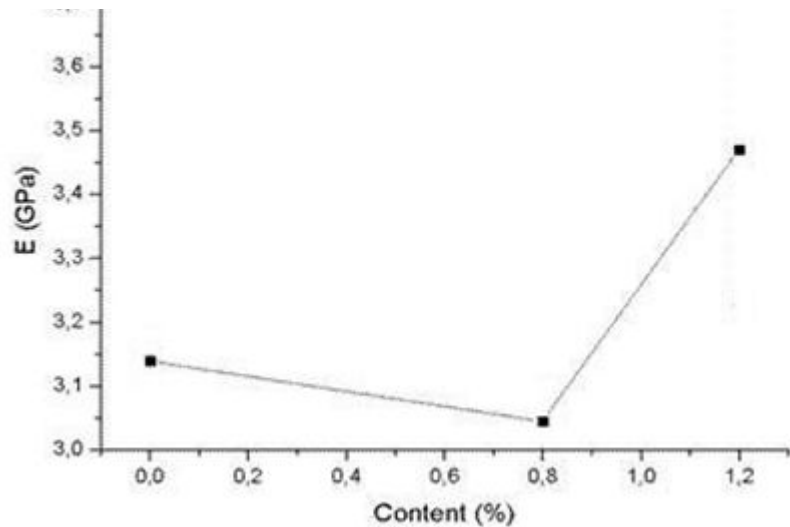
Тип ПП	Модуль упругости при изгибе, МПа		температура допустимой деформации, °С	
	Немодифицированный	нано-ПП	немодифицированный	нано-ПП
1	1145,4	2042,4	87	116
2	1193,7	1780,2	86	109
3	1593,9	2311,5	113	121

Козффициент трения



Износ, мкм/км





Зависимость а) модуля Юнга и б) микротвердости от процентного содержания УНТ

- создание композитов, модифицированных УНТ, требует их обязательного предварительного активирования (УЗ) в смеси с органическими растворителями;
- область оптимальных концентраций УНТ в композите лежит в диапазоне 0,4...0,8 % мас.;
- увеличение объема содержания УНТ выше 1 % мас. ведет к существенному снижению прочности композита;

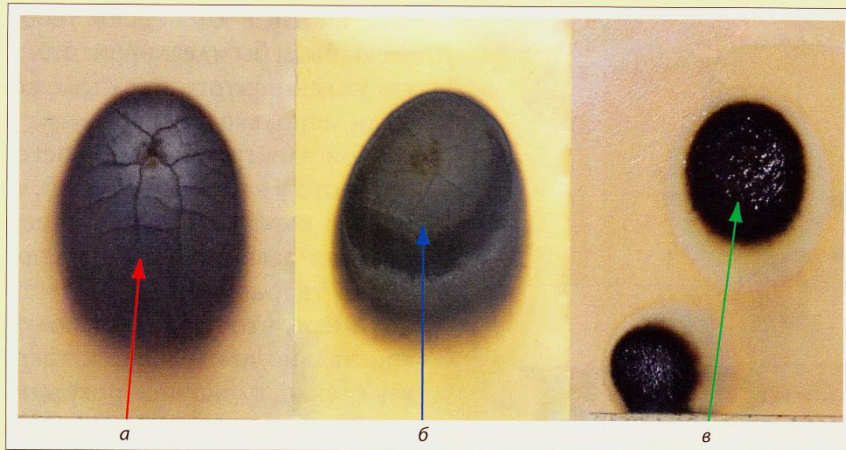
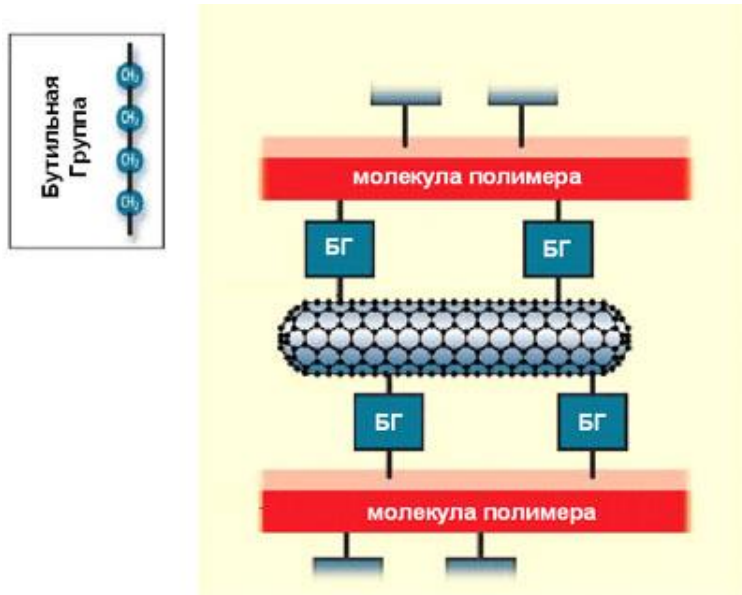


Рис. 4. Внешний вид образцов после испытания на огнестойкость:
a – без покрытия; *б* – с пленочным покрытием из стандартной полиуретановой дисперсии; *в* – с наномодифицированным пленочным покрытием, полученным из водной полиуретановой дисперсии

Наномодифицированная система имеет значительно более низкую скорость горения, чем обычные стандартные системы.

Функционализация нанотрубок



Схематическое изображение нанотрубки, встроенной между молекулами полимера, соединённой с ними с помощью бутильных групп (БГ). Взято из New Scientist, 18 September 2004, p. 18.

Плотность нанотрубок в 5 раз меньше, чем у стали, а прочность в десятки раз больше. Если между соседними макромолекулами полимерного материала поместить нанотрубку, связав её с ними углеводородными цепочками, то прочность данного участка материала приблизится к прочности нанотрубки. Таким образом, добавка нанотрубок в 0,6% даёт 4-х кратное увеличение прочности полимера. Считается, что, если нанотрубки будут занимать 10% объёма полимера, то прочность увеличится в 20 раз.

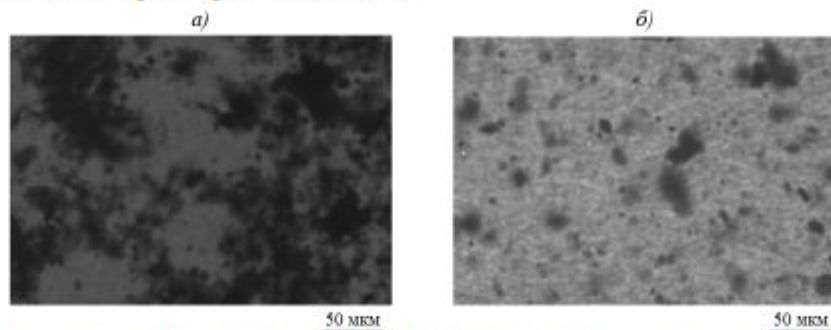


Рис. 6. Распределение нативных (а) и функционализированных аминогруппами (б) УНТ в расплаве полиамида

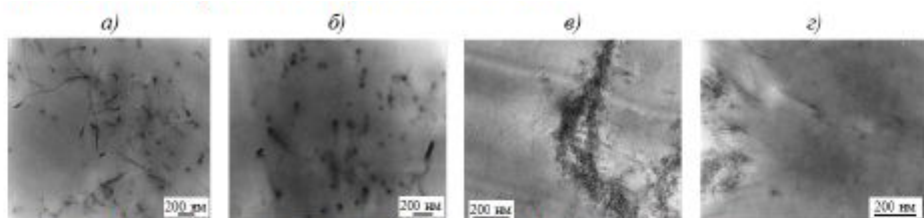


Рис. 10. Распределение по объему нанокompозита УНТ различных типов:
 а – МУНТ; б, з – соответственно МУНТ и ДУНТ, функционализированные аминными группами; е – ДУНТ

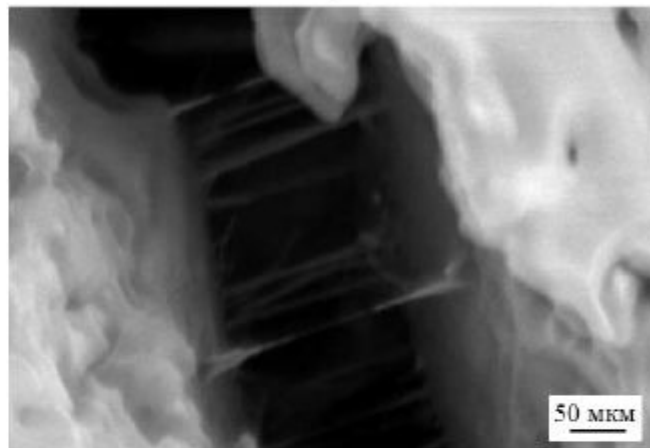
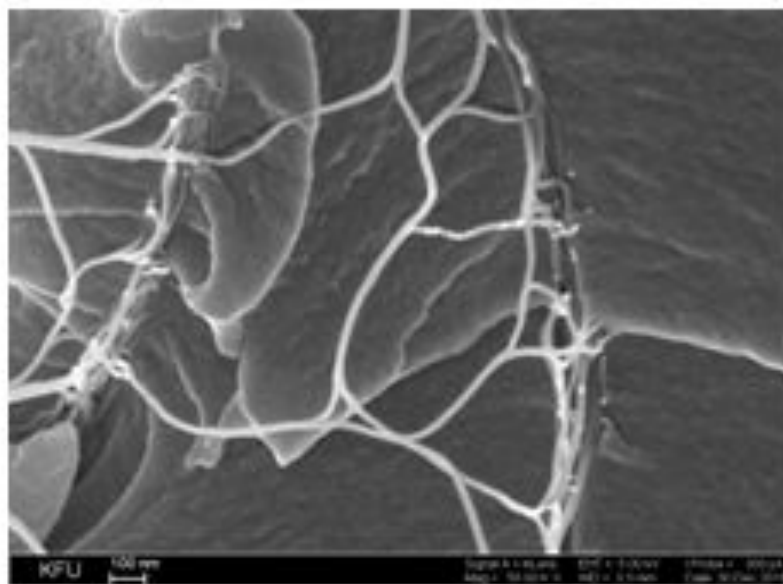
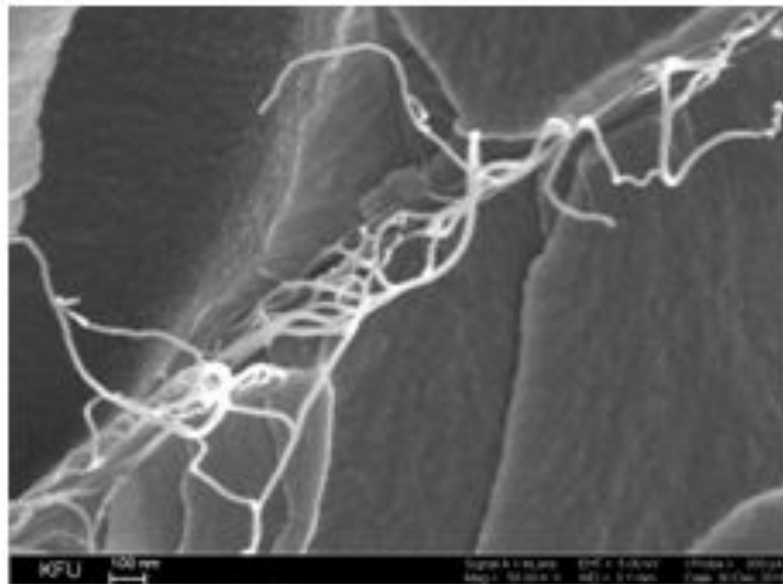


Рис. 11. Микрофотографии устья трещины.



Область, которую занимают УНТ, представляет собой область с существенно низкой степенью химической сшивки. Адсорбция макромолекул трубкой усиливает ее связь с матрицей, поэтому, несмотря на наличие большей дефектности структуры в модифицированных дибутилфталатом образцах, прочность их не снижается. Хрупкое разрушение происходит не по границе полимерная матрица - трубка. Последняя является своеобразным армирующим звеном в структуре отвержденного эпоксидного полимера.

Микрофотографии (СЭМ-изображения) поверхности хрупкого скола эпоксидных образцов с ОУНТ в присутствии 5(а) и 10 (б) м.ч. ДБФ (масштаб 100 нм)

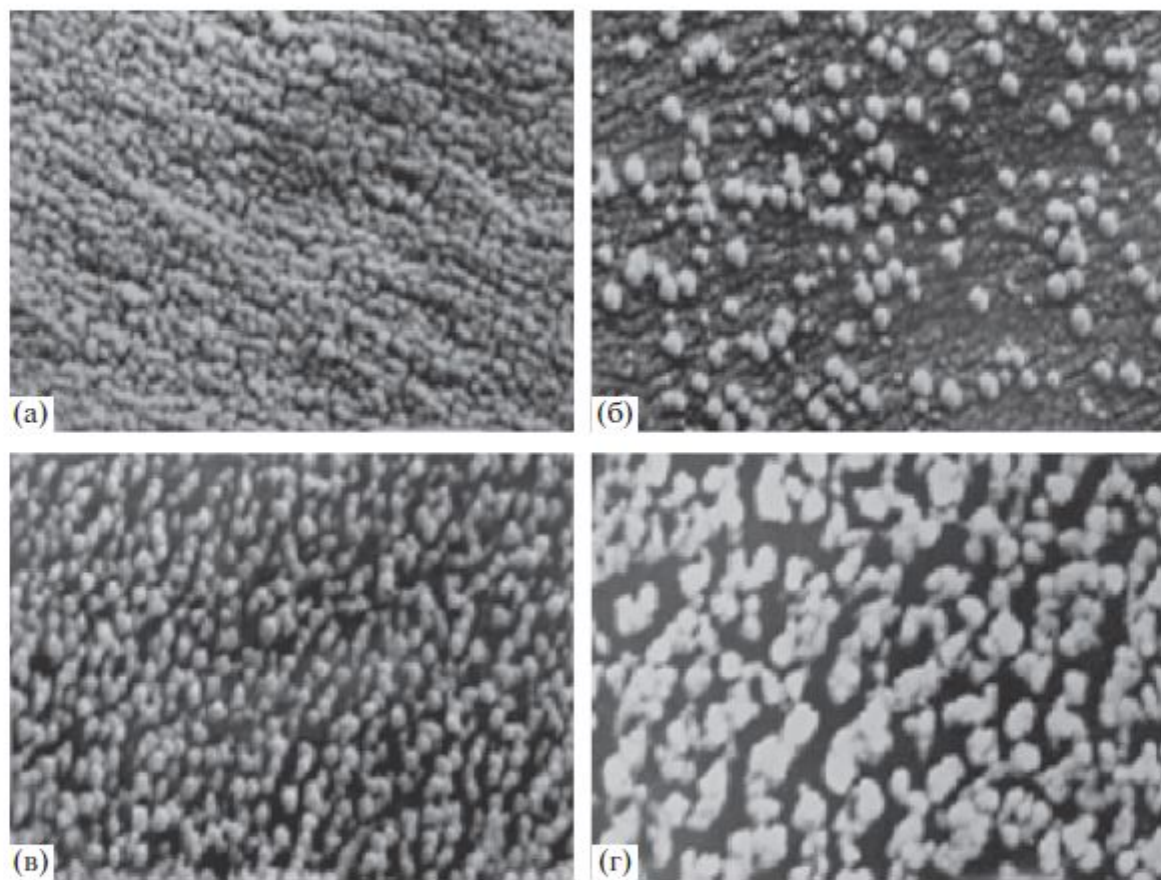
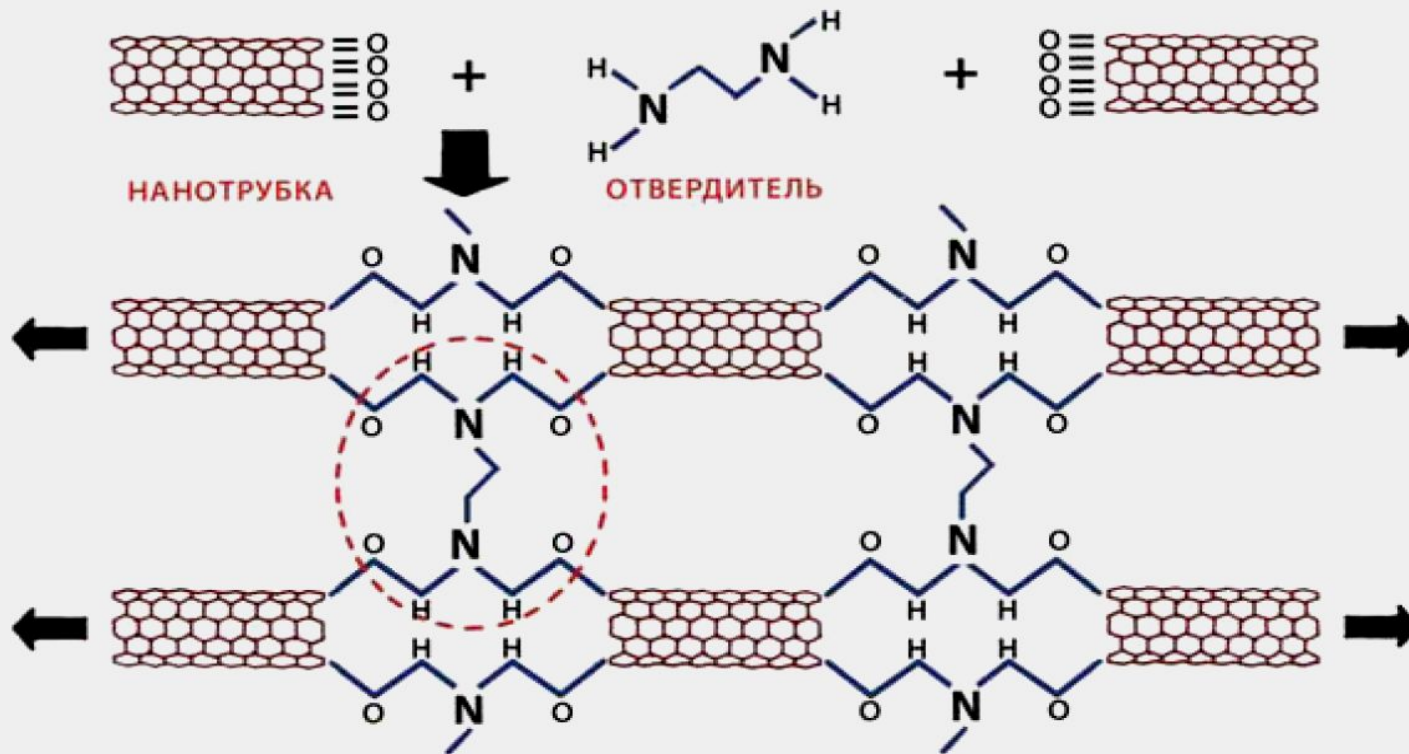


Рис. 9. СЭМ микрофотографии образцов эпоксидных композиций с содержанием карбоксилированных многослойных УНТ 0 (а), 0.01 (б), 0.10 (в) и 0.5 мас. % (г). Увеличение 20000. Данные [71].



Упрощенная схема химического взаимодействия модифицированных нанотрубок с кислородными окончаниями на торцах и специального отвердителя. Видно, что одна молекула отвердителя устанавливает химическую связь сразу с четырьмя нанотрубками, образуя единое соединение.

Вспененные полимерные наноконпозиты (фотография перегородки между ячейками)

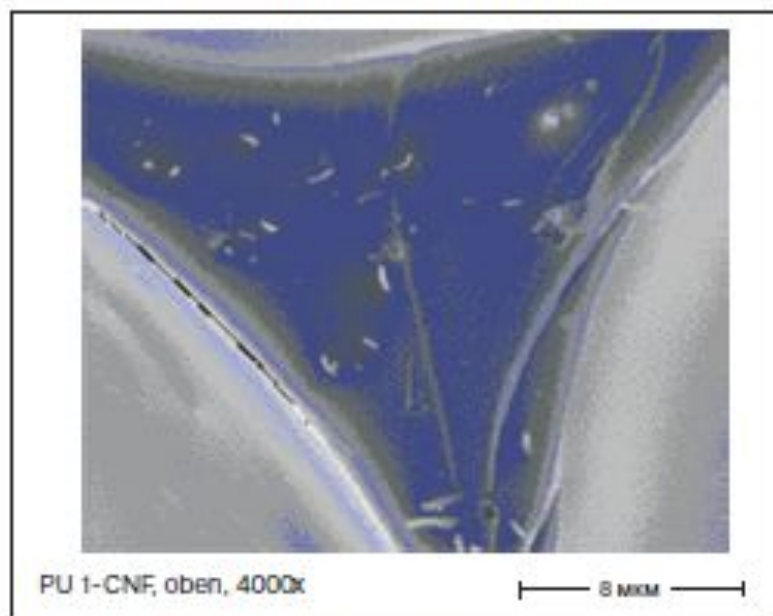


Рис. 7. Полученная с помощью растрового микроскопа фотография поверхности шлифа образца вспененного полиуретанового ПНКМ, содержащего 1 % масс. углеродных нановолокон

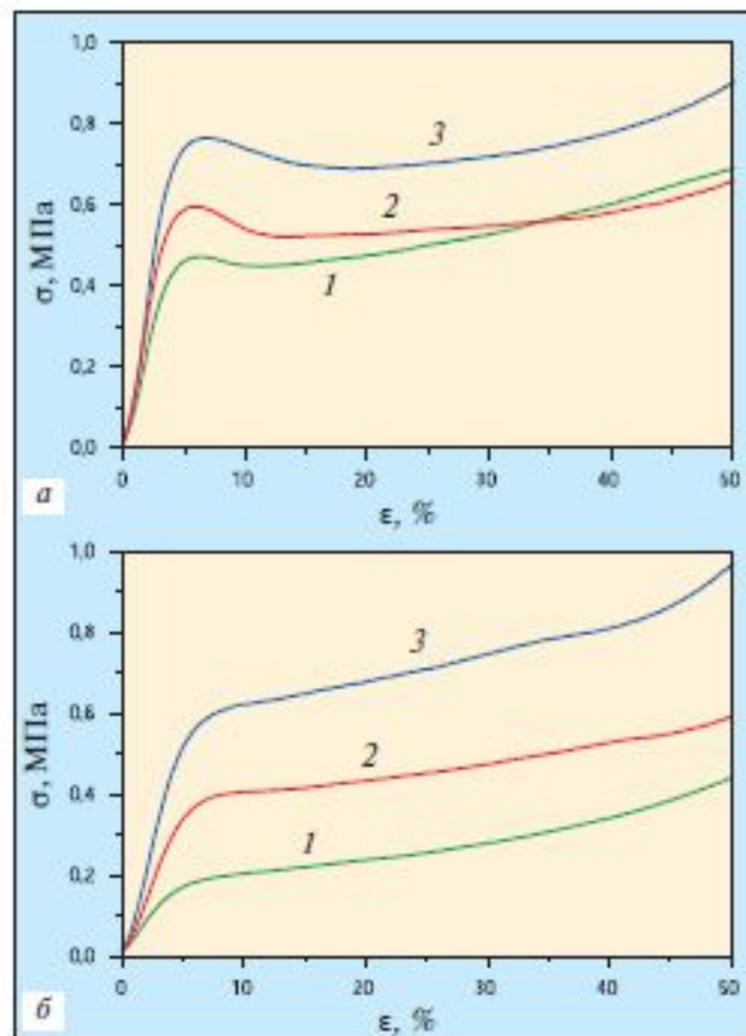
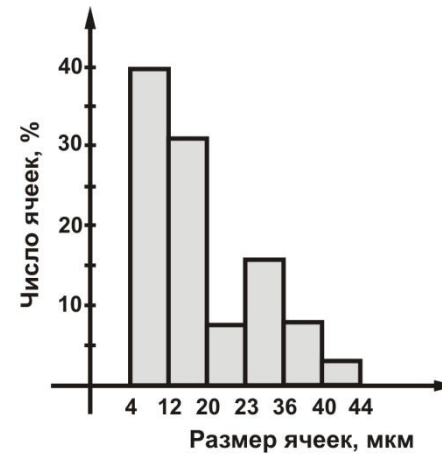
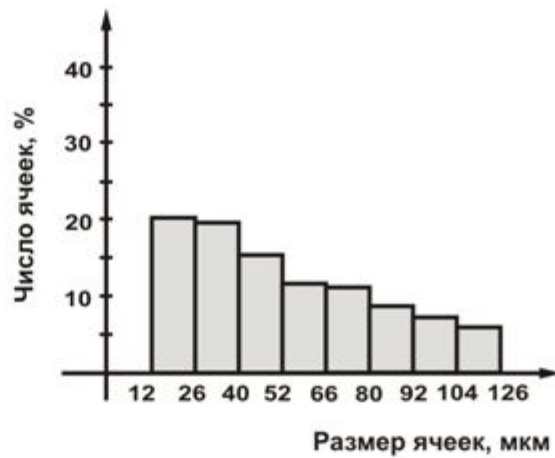
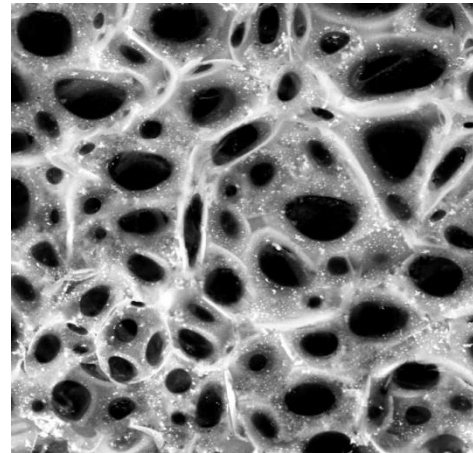
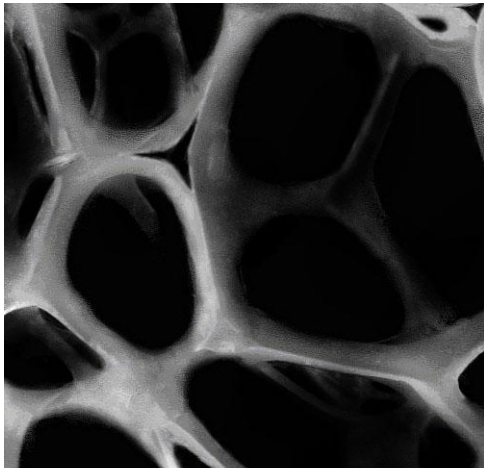
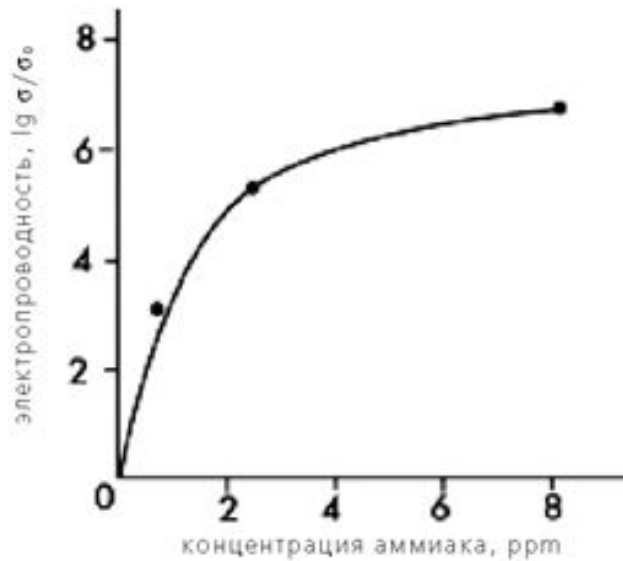


Рис. 8. Зависимости «напряжение σ – деформация ϵ » при температуре 120 °С для вспененных полиуретановых ПНКМ с содержанием нановолокон, равным 0 (1), 1 (2) и 2 % масс. (3), при их сжатии вдоль (а) и поперек (б) направления расширения пены

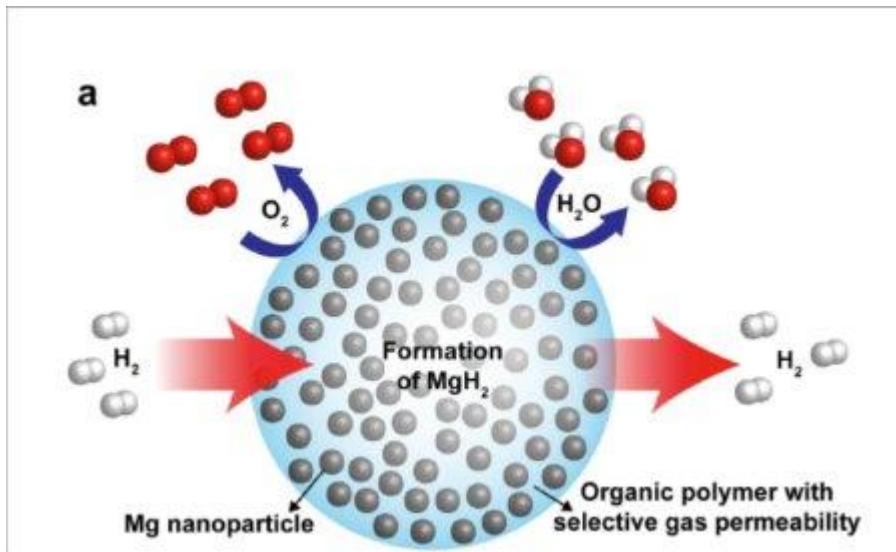
Карбамидные пенопласты (оптическая микроскопия)





Композитная пленка с наночастицами оксида свинца проявляет очень высокую чувствительность к аммиаку, содержащемуся в атмосфере. В его присутствии электрическая проводимость пленки меняется на несколько порядков величины в области концентраций аммиака, измеряемых миллионными долями. Эти изменения обратимы: если аммиак удалить из атмосферы, проводимость пленки возвращается к исходной величине.

Изменение относительной электропроводности пленки полисилилена, содержащей наночастицы оксида свинца, в зависимости от содержания аммиака в атмосфере.



При низком содержании металла наночастицы не взаимодействуют между собой, поскольку разделены матрицей. В этом случае электросопротивление максимально — $\sim 10^{12}$ Ом. Если концентрацию металла увеличить настолько, чтобы возникла перколяция — обмен зарядами между его наночастицами, сопротивление образцов может снизиться до 100 Ом.

Материал состоит из наночастиц металлического магния, распределенного по матрице из полиметилметакрилата

Для разделения газов

Для наиболее полного описания свойств нанокompозита модель должна учитывать следующие факторы:

- - компонентный состав композита (объемное содержание включений, физико-механические свойства фаз композита);
- - масштабные параметры структуры (характерные размеры наполнителей);
- - наличие межфазных зон и локальной концентрации напряжений в области нановключений;
- - характер адгезионного контакта матрицы и включений;
- - изотропную ориентацию включений в матрице;
- - характер накопления повреждений в композите при циклической нагрузке;
- - характер развития трещин в матрице с разномасштабными наполнителями;
- - критерий прочности композита должен учитывать разномасштабность структуры композита;
- - влияние температуры.

Проблемы создания нанокompозитов

- 1) Проблема воспроизводимого синтеза наночастиц с заданными физическими свойствами и геометрическими параметрами
- 2) Проблема определения физических свойств наночастиц
- 3) Проблема равномерного диспергирования наноразмерной фазы в матрице и предотвращения аггломерации наночастиц в макрокомплексы
- 4) Осознание роли интерфейса в нанокompозите

Интерфейс



(II) МЕХАНИЧЕСКОЕ СМЕШЕНИЕ РАСПЛАВОВ / РАСТВОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ

(на примере сополимера стирола с акрилонитрилом, САН, и НА)

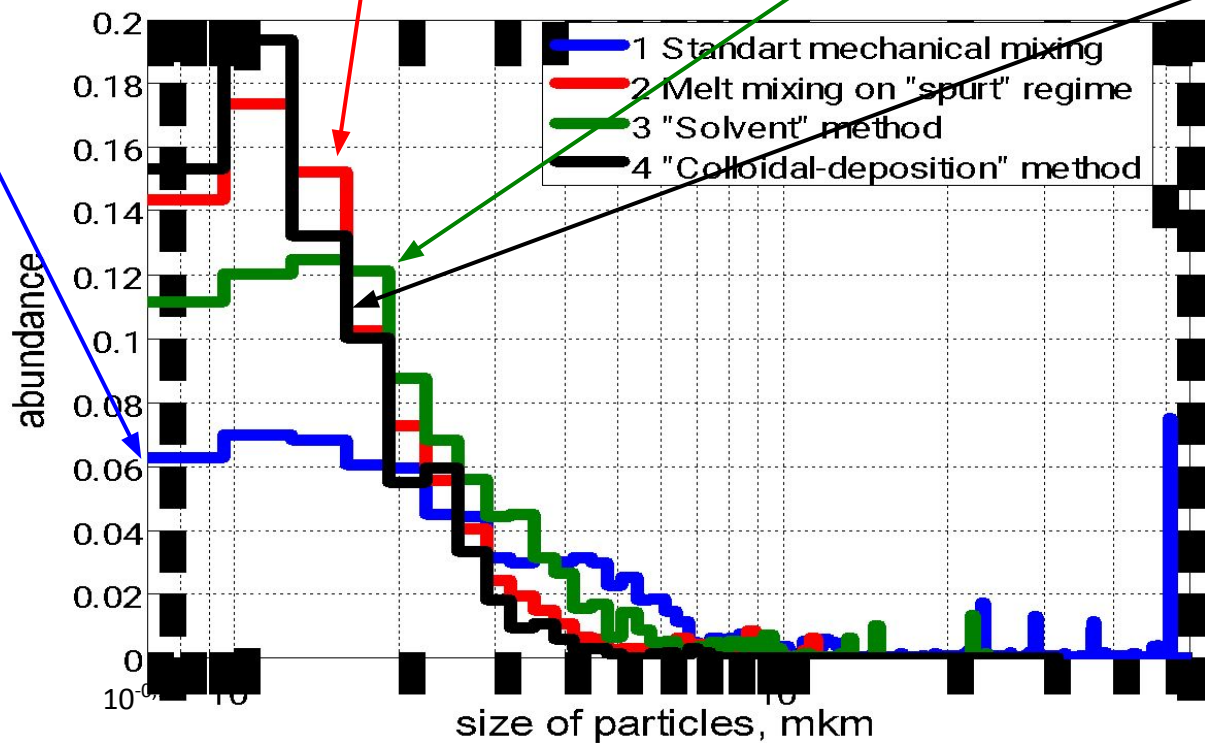
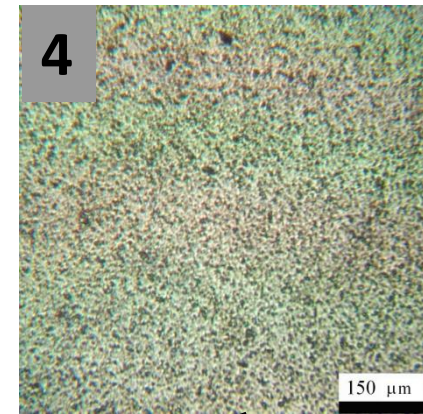
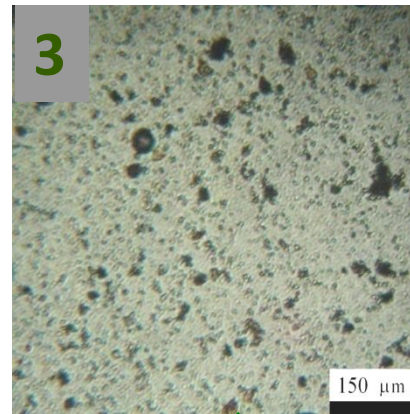
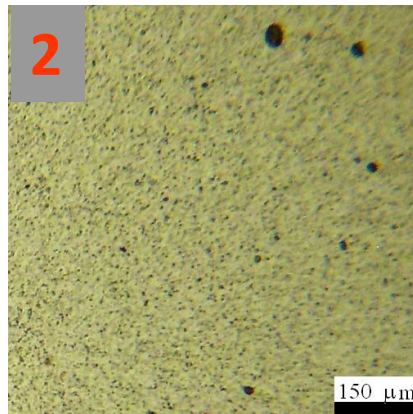
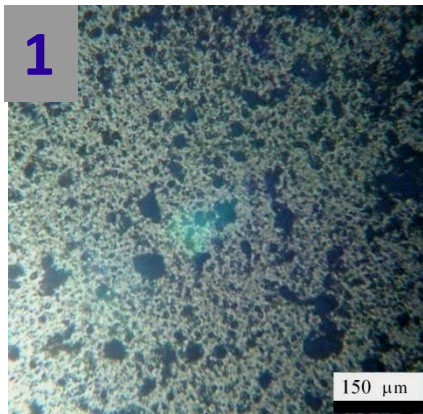
1 Традиционное механическое смешение;

2 Смешение на режиме эластической турбулентности (СПУРТа), в котором развиваются нерегулярности потока, диспергирующие агломераты частиц;

3 Распределение частиц наполнителя в растворе полимера в поле ультразвука с последующим получением плёнок из дисперсий методом полива;

4 «Коллоидное» осаждение частиц наполнителя на поверхность полимера в инертной жидкой среде в поле ультразвука с последующим выделением композита фильтрацией, сушкой и формованием.

САН+1% НА (оптический диапазон)



Области применения конструкций на основе нанокompозитов для строительства и инфраструктуры:

- Элементы силовых поясов и несущих систем мостовых конструкций
- Платформы
- Линии берегоукрепления
- Настилы пешеходных мостов
- Пешеходные переходы
- Конструкции мобильных сборно-разборных пешеходных мостов
- Быстровозводимые сооружения
- Настилы для автодорожных мостов, эстакад и дорог второго уровня



Пешеходный мост через железнодорожную платформу «Косино», выполненный из пултрузионных профилей, на основе гибридного нанокompозиционного связующего.

Пешеходный мост из профилей, полученных методом инфузионной пултрузии, на основе нанокompозиционного связующего. Мост находится в парке им. 50—летия Октября (м. Проспект Вернадского)



Прозрачные поручни углестеклопластикового моста в центре Сочи включают наноалмазы, а покрытие – углеродные волокна

ПРЕИМУЩЕСТВА И РИСКИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Ожидаемые выгоды от использования нанотехнологий:

- Новые методы диагностики и лечения заболеваний, новые лекарства
- Улучшение состояния окружающей среды за счет снижения материалоемкости изделий
- Создание компактных и мощных источников электрической энергии
- Революционные преобразования в компьютерной индустрии
- Расширение возможностей человеческого организма
- Улучшение защищенности граждан от неблагоприятных воздействий и т.д.

Ожидаемые риски от использования нанотехнологий:

- Проблемы с влиянием наноматериалов на здоровье
- Новые проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды
- Появление искусственной жизни с непонятными последствиями
- Увеличение рисков от терроризма
- Усиление гонки вооружений
- Безработица
- Увеличение риска вмешательств в личную жизнь

- Необходимость длительного срока работы;
- Разработка методик выделения и очистки «наноотходов»;
- Найти возможность повторного использования наноматериалов;
- Не стремиться к разработкам бесконтрольно;
- Необходимость серьезных исследований свойств наноматериалов.

Объем производства наночастиц

- ❖ Фуллерены C_{60} – 500 тонн/год
- ❖ Одностенные и многостенные углеродные нанотрубки
100 тонн/год
- ❖ Наночастицы кремния
и диоксида кремния
100 000 тонн/год
- ❖ Наночастицы оксида цинка – 20 тонн/год
- ❖ Наночастицы диоксида титана – 5000
тонн/год
- ❖ Наночастицы серебра 500 – тонн/год

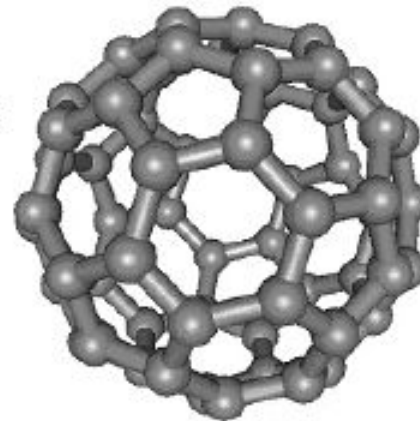




Схема воздействия строительных наноматериалов в течение жизненного цикла

Принципы промышленной экологии:

- предупреждать, а не ликвидировать;
- максимизировать эффективность (количество > качество);
- необходимость длительного срока работы;
- Разработка методик выделения и очистки «наноотходов»;
- Найти возможность повторного использования наноматериалов;
- Не стремиться к разработкам бесконтрольно.
- Необходимость серьезных исследований свойств наноматериалов.