

*The review of the results of master, Ph.D. and Doctorates research in the area of nanotechnologies, nanomaterials, housing and communal services and joint economic spheres*

UDC 66.011

**Author:** KARPOV Alexey Ivanovich, Ph.D. in Engineering, referent, International Academy of Engineering; Gazetny str., 9, bld. 4, 125009, Moscow, Russian Federation, e-mail: info@nanobuild.ru



## **THESES IN THE AREA OF NANOTECHNOLOGIES AND NANOMATERIALS: NOVELTIES AND PRACTICAL APPLICATION. Part 1**

### **EXTENDED ABSTRACT:**

To popularize scientific achievements the main results of Russian and foreign scientists' research are published in the form of abstract. The authors of the research «Nanomodified composite binder for special construction mortars» study how microsize hydrosilicates of barium influence on the hardening time of composite binder. The content of nonsolvent in the barium hydrosilicates synthesis was varied from 60 to 100% from stoichiometric and the content of the additive in the composite binder – from 5 to 40%. The variation of the hardening time has the complex characteristics. Thus introduction of 5% of barium hydrosilicates obtained by precipitation with the use of 100% nonsolvent reduces hardening process insignificantly. If the number of them is increased the rate of hardening is higher. That can be explained in the following way: barium hydrosilicates are the artificially synthesized analogues of the cement stone hydration products. As their number increases, the distance between separate particles decreases. Therefore synthesized products of hydration of cement stone interact with silicic acid which is a part of the additive, and the nuclei of calcium hydrosilicates – crystallization centers – form. These conditions favour the acceleration of cement hydration and increase of hydration products. That leads to



acceleration of crystallization process of calcium hydrosilicate and thus to acceleration of hardening time.

The specialists may be also interested in the following research: «Foam concrete with nanostructured modifier», «The development of new types of functional materials based on hybrid compounds of titanium dioxide with cellulose», «Synthesis and properties of nanosilica stabilized by ligands», «The influence of hydrate forms of nanosized titanium dioxide produced with sol-gel method on electrorheological and photocatalytic properties of systems based on it», «Deformation and thermal behaviour of structure elements of polymer nanocomposites», «Influence of nanocarbon particles on the structure, mechanical and heat-transfer properties of polymers», «Fine-grained basalt fiber concrete with nanosilica», «Materials of autoclave hardening with the use of nanostructured modifier based on magma rock of acid content», «Composites based on liquid-crystal polymers with end functional groups and inorganic nanoparticles», «Research of structure of mechanical and electrophysical properties of natural fibers modified by nanosized particles», «Organic-inorganic nanocomposites based on oxides of metal and crazing deformed polyolefins», «Nanostructured polyaniline and composite materials based on it » et al.

**Key words:** nanomodified composite binder, nanostructured modifier, nanocomposites, nanoparticles, nanomaterials, nanosized titanium dioxide.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-127-146](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-127-146)

#### MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Theses in the area of nanotechnologies and nanomaterials: novelties and</span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Карпов А.И.</a>, публикуется на условиях <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-1-2016/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-1-2016/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="e-mail: info@nanobuild.ru" rel="cc:morePermissions">e-mail: info@nanobuild.ru</a>.
```

#### References:

1. *Satyukov A.B.* Nanomodificirovannoe kompozicionnoe vjashushhee dlja special'nyh stroitel'nyh rastvorov [Nanomodified composite binder for special construction mortars].



- Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
2. *Sumin A.V.* Penogazobeton s nanostrukturirovannym modifikatorom [Foam concrete with nanostructured modifier]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
  3. *Galkina O.L.* Razrabotka novykh tipov funkcional'nykh nanomaterialov na osnove gibridnykh soedinenij dioksida titana s celljulozoy [The development of new types of functional materials based on hybride compounds of titanium dioxide with cellulose]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
  4. *Zakharov V.N.* Sintez i svoystva nanokremnija, stabilizirovannogo ligandami [Synthesis and properties of nanosilica stabilized by ligands]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
  5. *Karpov A.I.* An overview of the results of dissertation research in the field of nanotechnology and nanomaterials. Part 2. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2015, Vol. 7, no. 2, pp. 127–138. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-2-127-138](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-2-127-138). (In Russian).
  6. *Redozubov A.A.* Vliyanie sostojaniya gidratnykh form nanorazmernogo dioksida titana, poluchennogo zol'-gel' metodom na jelektroreologicheskie i fotokataliticheskie svoystva sistem na ego osnove [The influence of hydrate forms of nanosized titanium dioxide produced with sol-gel method on electrorheological and photocatalytical properties of systems based on it]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
  7. *Rashidov D.* Deformacionnoe i termicheskoe povedenie jelementov struktury polimernykh nanokompozitov [Deformation and thermal behaviour of structure elements of polymer nanocomposites]. Abstract of Doctoral thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
  8. *Karpov A.I.* Results of research in the area of nanotechnologies and nanomaterials. Part 5. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2014, Vol. 6, no. 5, pp. 68–85. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-5-68-85](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-5-68-85). (In Russian).
  9. *Aknazarova Sh.I.* Vliyanie nanouglerodnykh chastic na strukturu, mehanicheskie i teplofizicheskie svoystva polimerov [Influence of nanocarbon particles on the structure, mechanical and heat-transfer properties of polymers]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
  10. *Rozina V.E.* Melkozernistyj bazal'tofibrobeton s nanokremnezemom [Fine-grained basalt fiber concrete with nanosilica]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
  11. *Karpov A.I.* An overview of the results of dissertation research in the field of nanotechnology and nanomaterials. Part 4. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2015, Vol. 7, no. 5, pp. 102–122. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-5-102-122](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-5-102-122). (In Russian).



12. *Derikov Ya.I.* Kompozity na osnove zhidkokristallicheskih polimerov s koncevymi funkcional'nymi gruppami i neorganicheskih nanochastic: Avtoref. dis. kand. him. nauk. – Jelektronnaja biblioteka dissertacij [Composites based on liquid-crystal polymers with end functional groups and inorganic nanoparticles]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
13. *Aloviddinov A.D.* Issledovanie struktury mehanicheskikh i jelektrofizicheskikh svojstv prirodnyh volokon, modifitsirovannyh nanorazmernymi chasticami [Research of structure of mechanical and electrophysical properties of natural fibers modified by nanosized particles]. Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
14. *Karpov A.I.* An overview of the results of dissertation research in the field of nanotechnology and nanomaterials. Part 1. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 1, pp. 107–126. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-107-126](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-107-126). (In Russian).
15. *Polyanskaya V.V.* Organo-neorganicheskie nanokompozity na osnove oksidov metallov i poliolefinov, deformirovannyh po mehanizmu krejzinga [Organic-inorganic nanocomposites based on oxides of metal and crazing deformed polyolefins] Abstract of Ph.D. thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
16. *Sapurina I.Yu.* Nanostrukturirovannyj polianilin i kompozicionnye materialy na ego osnove [Nanostructured polyaniline and composite materials based on it]. Abstract of Doctorate thesis. Electronic library of theses. Available at: <http://dslib.net> (date of access: 14.01.2016).
17. *Gusev B.V.* Development of nanotechnologies – the most important technological direction in construction. Nanotechnologies Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2011, Vol. 3, no. 2. pp. 6–20. Available at: [http://nanobuild.ru/ru\\_RU](http://nanobuild.ru/ru_RU) (Accessed: 14.01.2016). (In Russian).

### DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

*Karpov A.I.* Theses in the area of nanotechnologies and nanomaterials: novelties and practical application. Part 1. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no. 1, pp. 127–146. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-127-146](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-127-146). (In Russian).

*Contact information*

e-mail: [info@nanobuild.ru](mailto:info@nanobuild.ru)



*Обзор результатов диссертационных исследований магистрантов, аспирантов, докторантов в области нанотехнологий и наноматериалов в строительстве, ЖКХ и смежных отраслях экономики*

УДК 66.011

Автор: **КАРПОВ Алексей Иванович**, канд. техн. наук, референт, Международная инженерная академия; Газетный пер., 9, стр. 4, г. Москва, 125009, Российская Федерация, e-mail: info@nanobuild.ru



## **ДИССЕРТАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ: НАУЧНАЯ НОВИЗНА И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ.**

**Часть 1**

### АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

С целью популяризации научных достижений в реферативной форме публикуются основные результаты исследований российских и зарубежных ученых. По направлению «Наномодифицированное композиционное вяжущее для специальных строительных растворов» проведены исследования влияния микроразмерных гидросиликатов бария на сроки схватывания композиционного вяжущего. Содержание осадителя при синтезе гидросиликатов бария изменяли от 60 до 100% от стехиометрического, а содержание добавки в композиционном вяжущем – от 5 до 40%. Изменение сроков схватывания имеет сложный характер, так введение 5% гидросиликатов бария, полученных осаждением с использованием 100% осадителя, незначительно замедляет схватывание. При увеличении их количества происходит ускорение схватывания вяжущего. Это можно объяснить следующим образом: гидросиликаты бария являются искусственно синтезированными аналогами продуктов гидратации цементного камня. С увеличением их количества расстояние между отдельными частицами уменьшается. Поэтому синтезированные продукты гидратации цементного камня взаимодействуют с кремниевой кислотой, входящей в состав добавки с образованием зародышей гидросиликатов



кальция – центров кристаллизации. В таких условиях ускоряется гидратация цемента и увеличивается количество продуктов гидратации. Это приводит к ускорению процесса кристаллизации гидросиликатов кальция и, соответственно, ускорению начала и конца схватывания.

Для специалистов также представляют интерес результаты следующих исследований: «Пеногазобетон с наноструктурированным модификатором», «Разработка новых типов функциональных наноматериалов на основе гибридных соединений диоксида титана с целлюлозой», «Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами», «Влияние состояния гидратных форм наноразмерного диоксида титана, полученного золь-гель методом на электрореологические и фотокаталитические свойства систем на его основе», «Деформационное и термическое поведение элементов структуры полимерных нанокомпозитов», «Влияние нанокремнеземных частиц на структуру, механические и теплофизические свойства полимеров», «Мелкозернистый базальтофибробетон с нанокремнеземом», «Материалы автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора на основе магматических пород кислого состава», «Композиты на основе жидкокристаллических полимеров с концевыми функциональными группами и неорганических наночастиц», «Исследование структуры механических и электрофизических свойств природных волокон, модифицированных наноразмерными частицами», «Органо-неорганические нанокомпозиты на основе оксидов металлов и полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга», «Наноструктурированный полианилин и композиционные материалы на его основе» и др.

**Ключевые слова:** наномодифицированное композиционное вяжущее, наноструктурированный модификатор, нанокомпозиты, наночастицы, наноматериалы, наноразмерный диоксид титана.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-127-146](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-127-146)

#### Машиночитаемая информация о СС-лицензии в метаданных статьи (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Диссертационные исследования в области нанотехнологий и на-</span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Нано-" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Карпов А.И.</a>, публикуется на условиях <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-1-2016/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-1-2016/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="e-mail: info@nanobuild.ru" rel="cc:morePermissions">e-mail: info@nanobuild.ru</a>.
```



## Наномодифицированное композиционное вяжущее для специальных строительных растворов

### Композиты для защиты от рентгеновского излучения

Электромагнитные излучения, источниками которых являются возбужденные ядра, тормозное и другие виды излучения заряженных частиц высоких энергий [1] с длиной волны  $\lambda$  100 А, называют рентгеновскими при условии, что они образуются вне ядер атомов; электромагнитное излучение с энергией от 10 кэВ и выше, возникающее в ядрах, называют  $\gamma$ -лучами. Частицы, образующие гамма- и рентгеновское излучения, называются фотонами, они проявляют, в основном, корпускулярные свойства и не имеют заряда, поэтому на них не оказывают влияние кулоновские силы, они не замедляются при взаимодействии с веществом, так как имеют массу покоя, близкую к нулю, и скорость перемещения, равную скорости света. Поэтому фотоны могут только поглощаться или рассеиваться. Потеря энергии рентгеновскими и гамма-лучами происходит по одинаковым механизмам. Существует три основных механизма взаимодействия фотонов с веществом (изучено 15 механизмов взаимодействия, но основной вклад вносят только три): образование электрон-позитронных пар, комптоновское рассеяние (Комптон-эффект) и фотоэлектрическое поглощение (фотоэффект). При энергии излучения выше 10 МэВ возможно протекание фотоядерных реакций, но при воздействии рентгеновского излучения наличие таких процессов не установлено. При низких энергиях излучения реализуется когерентное рассеяние, оно протекает при проведении кристаллографических исследований. В радиационной химии используется более высокая энергия излучения, приводящая к реализации Комптон-эффекта. Реже реализуются рассеяние гамма-квантов без изменения их длины волны (томсоновское рассеяние фотонов, рэлеевское рассеяние) и взаимодействие гамма-квантов с ядрами (ядерный фотоэффект, ядерное томсоновское рассеяние, дельбруковское рассеяние, образование мезонов, упругое рассеяние на ядре).

Фотоэлектрическое поглощение – это процесс взаимодействия фотона с электроном, связанным с атомом, при котором электрону передается вся энергия гамма-кванта. Фотоэффект возможен только на связанных электронах и реализуется при энергии фотона 1...500 кэВ.



Наиболее вероятно (около 80%) протекание фотоэффекта на К-оболочке, реже задействуются Е- или М-оболочки атома. В области малых энергий (рентгеновское излучение) фотоэффект является преобладающим механизмом взаимодействия фотонов с веществом. Существует зависимость сечения фотоэффекта от атомного номера вещества: верхняя граница области существенного вклада фотоэффекта в полное сечение возрастает с увеличением атомного номера элемента.

Фотоэффект реализуется следующим образом: фотон поглощается атомом с испусканием быстрого электрона. Электрон несет всю энергию поглощенного фотона, кроме энергии связи (уравнение А. Эйнштейна), где  $E$  – энергетический уровень электрона в возбужденном и нормальном состояниях, соответственно. Выделение энергии в виде кванта рентгеновского излучения происходит также при заполнении электроном из вышележащих энергетических уровней вакансии, образовавшейся при выбивании электрона. Другим механизмом является эффект Оже, реализуемый при передаче энергии кванта рентгеновского излучения третьему электрону – электрону Оже.

Фотоэффект реализуется преимущественно при воздействии рентгеновского излучения на элементы с большим атомным номером.

Комптоновское рассеяние. Комpton-эффект реализуется при энергии излучения 100... 10 000 кэВ, то есть существенно превышающей энергию связи электронов в атомах. При комптоновском рассеянии фотоны теряют часть энергии, взаимодействуя с электроном при некогерентном рассеивании. Электрон выбивается из атома, ионизируя его. Фотон с меньшей энергией продолжает взаимодействие с другими атомами посредством Комpton-эффекта или фотоэффекта. Так как рассеяние происходит на электронах, то полное сечение комптоновского рассеяния будет пропорционально количеству электронов, то есть атомный коэффициент комптоновского рассеяния пропорционален атомному номеру элемента.

Образование электрон-позитронных пар. Такое взаимодействие характерно для фотонов с достаточно высокой энергией (более 1 МэВ), для рентгеновского излучения такой механизм не типичен. Ослабление происходит при взаимодействии фотона с полем ядра атома или с электронами: при  $E_{\text{Атес}}$  – рождение пар начинается на электронах, при  $E_{2\text{тес}}$  – на ядрах. В результате взаимодействия происходит образование электрон-позитронных пар, обладающих кинетической энергией, что приводит к ионизации и возбуждению частиц. Позитрон, образу-





щийся в процессе образования пар с электроном, быстро аннигилирует и образует два фотона с энергией 511 кэВ, в редких случаях – три. Образовавшиеся фотоны поглощаются путем комптоновского рассеяния или фотоэлектрического поглощения.

Во всех указанных процессах образующиеся электроны при движении в веществе продолжают его ионизировать. В сущности, потоки таких электронов являются  $\theta$ -излучением (в классическом определении  $P$ -излучением называются потоки электронов и позитронов). При движении электрона в веществе наблюдается упругое и неупругое рассеивание электронов. Различают два механизма взаимодействия электронов с веществом – взаимодействие с атомными электронами и с ядрами.

### Статистическая оценка результатов измерений

С применением очевидных геометрических соображений автором проведены расчеты по определению характерных размеров первичных наноматериалов и их объемной концентрации для формирования структуры материала, содержащей наноразмерные элементы. Так, показано, что для получения строительных материалов, имеющих наноразмерные параметры структуры, необходимо использовать первичные наноматериалы с характерными размерами менее 100 нм, объемная доля которых должна быть близкой к 10%. Уменьшение размеров применяемых первичных наноматериалов способствует существенному снижению их концентрации. Например, при использовании первичных наноматериалов с характерным размером  $d_n = 10$  нм матричный материал с  $d_k 100$  нм формируется при  $v_n = 1-10$ , что сопоставимо с полученными эмпирическими данными.

Таким образом, при формировании строительного материала с наноразмерными параметрами структуры целесообразно использовать первичные наноматериалы с минимальными размерами (существенно меньше 100 нм). Это обеспечивает значительное сокращение их количества для достижения требуемого эффекта, то есть применение нанотехнологии является технико-экономически эффективным.

Получение коллоидных систем, применяемых для модифицирования строительных материалов, осуществляется как диспергированием первичных наноматериалов в среде-носителе или посредством синтеза золя в соответствии с классическими методами коллоидной химии.



Существуют очевидные технологические трудности получения и сохранения агрегативной устойчивости таких коллоидных систем, в частности, диспергирования углеродных нанотрубок или обеспечения агрегативной устойчивости кремнезоля или зольей соединений железа.

Применение углеродсодержащих наномодификаторов исследовано в различных вяжущих системах, как минеральных – цемент, гипс, известь, жидкое стекло и др. – так и органических – эпоксидные смолы, полиизоцианаты и др. Исследования показывают, что углеродные наномодификаторы способны изменять химический состав продуктов гидратации цемента в местах контакта с нанотрубками, что приводит к повышению эксплуатационных свойств материалов. А.Н. Пономаревым, Г.И. Яковлевым, Г.Н. Первушиным, А. Корженко, А.Ф. Бурьяновым, Я. Керене, И.С. Маевой, Д.Р. Хазеевым, И.А. Пудовым, С.А. Сеньковым, Н. Wang, B.J. Zhang, X.Z. Liu, D.Z. Luo, S.B. Zhong, Xiaohao Wang, Jianjun Zheng, Xiuli Du, Weiming Yan, Yue Li, Jianwei Zhang Ezio Cadoni, Marco di Prisco показано, что в цементных системах нанотрубки являются центрами кристаллизации гидросиликатов кальция. В результате этого происходит уплотнение и повышение кристалличности цементного камня, дополнительное образование аморфной фазы, повышение прочности композита. Авторы некоторых работ считают, что нанотрубки ускоряют гидратацию вяжущего, в результате чего образуются кристаллические блоки из пластинок гидроксида кальция, внедренных совместно с игольчатыми кристаллами гидросиликатов кальция в аморфную фазу. В частности, предлагается диспергировать углеродные нанотрубки в воде добавлением поверхностно-активного вещества. Стабильность получаемых дисперсий превосходит 3 месяца. Введение 0,025, 0,05 и 0,1% нанотрубок от массы цемента позволяет повысить прочность при сжатии цементного камня на 22%. В другой работе для диспергирования нанотрубок предлагается использовать два способа: использовать ПАВ – алкилбензол-сульфонат и пеногаситель (трибутилфосфат) или диспергировать нанотрубки в воде в виде пасты концентрацией 50% с помощью ультразвуковой установки «Becker» в течение 10 минут. Авторы работы отмечают, что эффективность выше при использовании ПАВ и содержании нанотрубок 0,1% от массы цемента. Использование нанотрубок в составах на гипсовом вяжущем изменяет кинетику формирования коагуляционных и коагуляционно-конденсационных контактов. Использование углеродных нанотрубок



как модификаторов жидкостекольных экранирующих покрытий позволяет повысить поглощение электромагнитного излучения на 31...38% при содержании нанотрубок 0,1... 3% от массы вяжущего.

Известно, что применение углеродных нанотрубок (0,05... 0,5 мас.%) в полимерных материалах позволяет повысить основные эксплуатационно-технические свойства композитов: прочность, адгезию, теплостойкость.

Наиболее энергоэффективным способом синтеза является низкотемпературный синтез оксида цинка из ацетата цинка и гидроксида калия в изопропаноле при температуре 60...65°C. Размер получаемых частиц ZnO составляет 5...7 нм.

Существует технология синтеза наноразмерных гидросиликатов кальция в твердом виде для модифицирования цементов. Такой способ является трудо- и энергоемким, снижает равномерность распределения нанобъектов в объеме композита, однако позволяет повысить их концентрацию. Указанная технология синтеза наноразмерных гидросиликатов кальция предложена В.Н. Вернигоровой, а подход наномодифицирования – Н.И. Макридиным, В.Н. Вернигоровой, Н.И. Максимовой. Синтез гидросиликатов кальция осуществляется низкотемпературным синтезом ( $T = 20...75$  C) из кристаллического или аморфного оксида кремния и оксида или гидроксида кальция ( $C = 50...500$  мг/л). Синтез осуществляется также в присутствии апротонных кислот  $AlCl_3$ ,  $BeCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $CrCl_3$ ,  $CoCl_2$ . Указанные соединения адсорбируются на основных и кислотных центрах частиц оксида кремния с образованием донорно-акцепторных связей. Синтез гидросиликатов кальция протекает по цепной реакции – введение апротонных кислот в среду синтеза приводит к образованию поверхностно-ненасыщенных химических соединений: катионы адсорбируются на основных центрах, образуя новые кислотные центры, а анионы адсорбируются на кислотных центрах с образованием новых основных центров. Внедрение ионов солей апротонных кислот приводит к возникновению микронапряжений при деформации тетраэдров  $SiO_4$ . Указанное приводит к расслаблению и разрыву связи Si–O. Учитывая, что поверхность частиц  $SiO_2$  неоднородна, то при адсорбции катионов Ca образуется неоднородный твердый раствор. Скорость образования твердого раствора определяется размером катионов апротонных кислот, так как адсорбция катионов с большим радиусом происходит медленно, то в присут-



ствии солей бария, кобальта, хрома кристаллизация гидросиликатов кальция протекает медленно. Получаемые гидросиликаты кальция осаждают, отфильтровывают, высушивают и используют для модифицирования различных строительных материалов.

Однако в работах Вернигоровой В.Н. нет прямых доказательств синтеза частиц гидросиликатов кальция с размерами в диапазоне, характерном для первичных наноматериалов (категория «А»). Анализ дисперсно-кристаллитной структуры синтезированных продуктов осуществлялся методом рентгенофазового анализа (не методом малоуглового рентгеновского анализа, применяемого для исследования характерных размеров и строения наноматериалов). Особенности метода рентгенофазового анализа обеспечивают определение размеров блоков, имеющих незначительное количество дефектов (бездефектная структура) и разделенных скоплениями дислокаций. Указанные параметры не связаны с характерными размерами частиц, поэтому синтезированные Вернигоровой В.Н. гидросиликаты кальция нельзя классифицировать как первичный наноматериал.

### **Выбор состава наноразмерного модификатора**

В ряде работ показано, что технология низкотемпературного синтеза по энергетическим параметрам является предпочтительной. Реализация такой технологии может осуществляться несколькими путями: осаждением; синтезом в низкоконцентрированных водных растворах или применением альтернативных растворителей. Важными показателями получаемых продуктов синтеза являются размер и распределение по размерам синтезированных наночастиц, агрегативная и седиментационная устойчивость, а также концентрация наночастиц в продукте.

При синтезе гидросиликатов бария методом осаждения средний диаметр кристаллов составляет 77 мкм. Интенсивное измельчение гидросиликатов бария (частота 500 об./мин, продолжительность – 5 мин.) способствует снижению среднего размера до 6 мкм. Увеличение продолжительности измельчения не приводит к существенному изменению среднего диаметра частиц.

Использование разбавленных растворов является более перспективным методом синтеза наноразмерных гидросиликатов металлов, так существует методика синтеза гидросиликатов кальция в системе



«CaO –SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O», имеющих размер от 4 до 80 нм. Концентрация исходных компонентов широко варьируется, что определяет состав образующихся гидросиликатов кальция и их концентрацию. Синтез гидросиликатов бария аналогичным методом в водных разбавленных растворах также позволяет получать наночастицы. Для синтеза использовали гель кремниевой кислоты, полученный в среде, содержащей наночастицы. Концентрация наноразмерного кремнезема составляла 0,48 г/л, а барийсодержащих солей – до 0,25 г/л. Средний диаметр частиц гидросиликатов бария в таких системах составляет от 20 до 80 нм.

Синтез в низкоконтрированных растворах реализуется при использовании полярных растворителей, в которых соли бария малорастворимы. К таким растворителям относится изопропанол, который известен в качестве среды для синтеза наноразмерных структур. Синтез в течение 60 мин. при температуре 100°C при использовании насыщенных растворов Ba(OH)<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>–9H<sub>2</sub>O позволил получить структуры с диаметром 183 нм. Однако концентрация гидросиликатов бария в таких системах по сравнению с концентрацией гидросиликатов бария в водных коллоидных растворах ниже приблизительно на порядок.

Результаты решения многокритериальной оптимизационной задачи выбора технологии синтеза наноразмерных частиц гидросиликатов бария показывают, что независимо от величины коэффициентов весоности QLi эффективной технологией является синтез гидросиликатов бария в разбавленных водных растворах: он обеспечивает получение высококонцентрированных коллоидных растворов гидросиликатов бария с меньшим размером частиц. Размеры частиц варьируют в диапазоне от 7,6 до 468 нм. Установлено, что преобладают частицы, расположенные в диапазоне от 7,6 до 72,3 нм. Массовая доля таких частиц составляет 97,98%. Остальные частицы (массовая доля 2,02%) расположены в диапазоне от 102,2 до 486 нм. Очевидно, что основная масса синтезируемых гидросиликатов бария является наночастицами. Более 42% из них имеет размер от 20 до 30 нм. Более 60% синтезированных гидросиликатов бария имеют размер до 30 нм, около 95% – до 60 нм. Средний диаметр частиц гидросиликатов бария составляет 25,6 нм.

Таким образом, метод синтеза в разбавленных водных растворах позволяет получать коллоидные растворы наноразмерных гидросиликатов бария, представленных, в основном, фазой от 20 до 30 нм и имеющие более высокую концентрацию. Кроме того, использование водных



систем предпочтительно для неорганических вяжущих, широко применяемых в строительстве. Для управления составом получаемых гидросиликатов, размером частиц и концентрацией продукта необходима разработка технологии получения наномодификатора, обладающего заданными свойствами.

### **Выбор добавок для модифицирования цементных композитов**

Размер синтезируемых гидросиликатов бария определяется не только видом катиона, но и видом аниона бариевой соли. Это обусловлено гидролизом бариевой соли, а pH среды определяет скорость полимеризации кремниевой кислоты. Для получения гидросиликатов бария использовали водорастворимые соли бария –  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{Юз})_2$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaCO}_3$  с предельной концентрацией, не вызывающей коагуляцию кремниевой кислоты.

Для промышленного применения наноразмерных модификаторов важно обеспечить агрегативную устойчивость зольей. Одними из факторов, определяющих стабильность фракционного состава гидросиликатов бария, являются вид соединения бария и температура вводимого раствора соединения бария. Использование нагретых растворов с последующим охлаждением раствора описано в ряде источников. Описаны также способы синтеза при нормальной температуре.

### **Кинетические параметры формирования начальной структуры вяжущих**

Однако гидросиликаты бария являются химически активной добавкой. Так как в начальный период времени происходит пересыщение раствора катионами кальция, то свободные –ОН группы вводимой добавки способны химически его связывать, что уменьшает количество портландита в цементном камне. Образование химически активного поверхностного слоя приводит к формированию центров кристаллизации продуктов гидратации из раствора. Учитывая высокую дисперсность вводимых наночастиц ( $d = 13 \dots 84$  нм), их количества и площади поверхности достаточно для многократного повторения процесса капсулирования. Таким образом, наночастицы гидросиликатов бария регулируют размеры формирующихся гидратных новообразований, а хи-



мическое преобразование гидросиликатов бария при взаимодействии с портландитом приводит к образованию сложной слоистой структуры, а впоследствии – к срачиванию частиц. Формирование мелкозернистой структуры подтверждается исследованиями с применением рентгенофазового анализа. Введение в цемент микроразмерной добавки из гидросиликатов бария способствует изменению нормальной плотности цементного теста. Анализ результатов испытаний показывает, что при изменении количества добавки, содержащей гидросиликаты бария, и содержания осадителя  $BaCl_2$ , использованного для синтеза гидросиликатов бария, изменение нормальной плотности вяжущего имеет сложный характер. Это может быть объяснено следующим образом. Согласно экспериментальным данным, полученным с применением методов ИК-спектроскопии и ДТА, уменьшение количества осадителя со 100 до 90% приводит к значительному увеличению содержания кремниевой кислоты в продукте – микроразмерных гидросиликатах бария. Таким образом, можно предполагать, что при использовании добавки (микроразмерных гидросиликатов бария), изготовленной с применением 100% осадителя, вода затворения расходуется на смачивание слоистой структуры гидросиликатов бария, что при одинаковых условиях проведения эксперимента приводит к повышению нормальной плотности. При уменьшении содержания осадителя кремниевая кислота препятствует проникновению воды между слоями гидросиликатов бария, и, соответственно, водоцементное отношение снижается. Однако при дальнейшем уменьшении количества осадителя, содержание кремниевой кислоты возрастает. Как известно, кремниевая кислота способна связывать и удерживать воду. Закономерно, что нормальная плотность при этом увеличивается.

Сроки схватывания вяжущего определяют возможность его использования для изготовления строительных изделий. Согласно ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» начало схватывания цементного теста нормальной плотности должно быть не ранее 45 мин, а конец схватывания – не позднее 10 часов с момента затворения. Таким образом, промежуток времени использования цементной системы должен быть достаточным для его формирования, но не быть длительным, так как это снижает производительность работ. Микроразмерные гидросиликаты бария являются химически активной добавкой. Поэтому их химический состав и количе-



ство могут оказывать влияние на скорость формирования граничного слоя между зернами цемента.

Для исследования влияния микроразмерных гидросиликатов бария на сроки схватывания композиционного вяжущего варьировали состав и количество добавки. Содержание осадителя при синтезе гидросиликатов бария изменяли от 60 до 100% от стехиометрического, а содержание добавки в композиционном вяжущем – от 5 до 40%.

Изменение сроков схватывания имеет сложный характер, так введение 5% гидросиликатов бария, полученных осаждением с использованием 100% осадителя, незначительно замедляет схватывание. При увеличении их количества происходит ускорение схватывания вяжущего. Это можно объяснить следующим образом: гидросиликаты бария являются искусственно синтезированными аналогами продуктов гидратации цементного камня. С увеличением их количества расстояние между отдельными частицами уменьшается. Поэтому синтезированные продукты гидратации цементного камня взаимодействуют с кремниевой кислотой, входящей в состав добавки с образованием зародышей гидросиликатов кальция – центров кристаллизации. В таких условиях ускоряется гидратация цемента и увеличивается количество продуктов гидратации. Это приводит к ускорению процесса кристаллизации гидросиликатов кальция и, соответственно, ускорению начала и конца схватывания. При синтезе гидросиликатов бария с уменьшением количества осадителя содержание кремниевой кислоты в добавке возрастает. Однако, в составе, содержащем 20% гидросиликатов бария, изготовленных с применением 60% осадителя, схватывание замедляется. Это может свидетельствовать об избытке кремниевой кислоты, способной блокировать поверхность продуктов гидратации и замедлять сроки схватывания. Из анализа механизмов влияния нано- и микроразмерных гидросиликатов бария на сроки схватывания следует, что кремниевая кислота способна снижать скорость схватывания цементного теста. Однако концентрация кремниевой кислоты в цементном тесте не позволяет оценить влияние на его сроки схватывания. Определяющее влияние оказывает степень ее заполимеризованности. Так, при введении мономеров кремниевой кислоты, наблюдается замедление сроков схватывания. При введении полимеров кремниевой кислоты в невысоких концентрациях происходит ускорение сроков схватывания, при повышении концентрации заполимеризованной кремниевой кислоты сроки схватывания цементного теста замедляются.





*Для специалистов также представляют интерес результаты следующих исследований:*

- Сумин А.В. «Пеногазобетон с наноструктурированным модификатором» [2];
- Галкина О.Л. «Разработка новых типов функциональных наноматериалов на основе гибридных соединений диоксида титана с целлюлозой» [3];
- Захаров В.Н. «Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами» [4];
- Алтынник Н.И. «Газобетон автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора» [5];
- Редозубов А.А. «Влияние состояния гидратных форм наноразмерного диоксида титана, полученного золь-гель методом на электрореологические и фотокаталитические свойства систем на его основе» [6];
- Рашидов Д. «Деформационное и термическое поведение элементов структуры полимерных нанокомпозитов» [7];
- Ашрапов А.Х. «Полимерные нанокомпозиты строительного назначения на основе поливинилхлорида» [8];
- Акназарова Ш.И. «Влияние нанокремниевых частиц на структуру, механические и теплофизические свойства полимеров» [9];
- Розина В.Е. «Мелкозернистый базальтофибробетон с нанокремнеземом» [10];
- Подгорный И.И. «Материалы автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора на основе магматических пород кислого состава» [11];
- Дериков Я.И. «Композиты на основе жидкокристаллических полимеров с концевыми функциональными группами и неорганических наночастиц» [12];
- Аловиддинов А. Д. «Исследование структуры механических и электрофизических свойств природных волокон, модифицированных наноразмерными частицами» [13];
- Киселев Д.Г. «Наномодифицированные серные вяжущие вещества для строительных материалов общестроительного и специального назначения» [14];
- Полянская В.В. «Органо-неорганические нанокомпозиты на осно-



ве оксидов металлов и полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга» [15];

- Сапурина И.Ю. «Наноструктурированный полианилин и композиционные материалы на его основе» [16].

Редакция электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал» предлагает магистрантам, аспирантам, докторантам опубликовать результаты своих исследований в области нанотехнологий и наноматериалов в строительстве, ЖКХ и смежных отраслях экономики [17].

#### УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ  
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:

*Карпов А.И.* Диссертационные исследования в области нанотехнологий и наноматериалов: научная новизна и практическая значимость. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – Том 8, № 1. – С. 127–146. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-127-146](https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-127-146).

#### DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

*Karpov A.I.* Theses in the area of nanotechnologies and nanomaterials: novelties and practical application. Part 1. Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no. 1, pp. 127–146. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-127-146](https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-1-127-146). (In Russian).



**Библиографический список:**

1. *Сатюков А.Б.* Наномодифицированное композиционное вяжущее для специальных строительных растворов: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).
2. *Сумин А.В.* Пеногазобетон с наноструктурированным модификатором: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).
3. *Галкина О.Л.* Разработка новых типов функциональных наноматериалов на основе гибридных соединений диоксида титана с целлюлозой: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).
4. *Захаров В.Н.* Синтез и свойства нанокремния, стабилизированного лигандами: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).
5. *Карпов А.И.* Обзор результатов диссертационных исследований в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть 2 // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 2. – С. 127–138. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-2-127-138](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-2-127-138).
6. *Редозубов А.А.* Влияние состояния гидратных форм наноразмерного диоксида титана, полученного золь-гель методом на электрореологические и фотокаталитические свойства систем на его основе: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).
7. *Рашидов Д.* Деформационное и термическое поведение элементов структуры полимерных нанокомпозитов: Автореф. дис. доктора физ.-мат. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).
8. *Карпов А.И.* Результаты исследований в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть 5 // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 5. – С. 68–85. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-5-68-85](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-5-68-85).
9. *Акназарова Ш.И.* Влияние наноуглеродных частиц на структуру, механические и теплофизические свойства полимеров: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).



10. *Розина В.Е.* Мелкозернистый базальтофибробетон с нанокремнеземом: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).
11. *Карпов А.И.* Обзор результатов диссертационных исследований в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть 4 // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 5. – С. 102–122. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-5-102-122](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-5-102-122).
12. *Дериков Я.И.* Композиты на основе жидкокристаллических полимеров с концевыми функциональными группами и неорганических наночастиц: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).
13. *Аловиддинов А.Д.* Исследование структуры механических и электрофизических свойств природных волокон, модифицированных наноразмерными частицами: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).
14. *Карпов А.И.* Обзор результатов диссертационных исследований в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 1. – С. 107–126. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-107-126](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-107-126).
15. *Полянская В.В.* Органо-неорганические нанокомпозиты на основе оксидов металлов и полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).
16. *Сапурина И.Ю.* Наноструктурированный полианилин и композиционные материалы на его основе: Автореф. дис. доктора хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dslib.net> (дата обращения: 14.01.2016).
17. *Гусев Б.В.* Развитие нанотехнологий – актуальнейшее технологическое направление в строительной отрасли // Нанотехнологии в строительстве. – 2011. – Т. 3, № 2. – С. 6–20. – URL: [http://nanobuild.ru/ru\\_RU](http://nanobuild.ru/ru_RU) (дата обращения: 14.01.2016).

**Контакты****e-mail: [info@nanobuild.ru](mailto:info@nanobuild.ru)**