УДК 666.972.11

Н.П. ЛУКУТЦОВА, д-р техн. наук (natluk58@mail.ru), А.Г. УСТИНОВ, инженер (allexian@mail.ru),
И.Ю. ГРЕБЕНЧЕНКО, магистрант (grebenchencko2015@yandex.ru)

Брянский государственный инженерно-технологический университет (241037, г. Брянск, пр-т Станке Димитрова, 3)

Новый вид модификатора структуры бетона – добавка на основе биосилифицированных нанотрубок

Представлены результаты исследований нового вида модификатора структуры бетона – нанодисперсной добавки на основе биосилифицированных нанотрубок из цианобактерий видов Leptolyngbya sp. 0511, Leptolyngbya laminosa 0412, Leptolyngbya sp. 0612 Байкальской рифтовой зоны. Изучены различные виды стабилизаторов добавки. Показано, что зависимость размеров частиц биосилифицированных нанотрубок и устойчивость дисперсных фаз суспензий в водной среде суперпластификатора С-3 и поливинилового спирта от времени ультразвукового диспергирования носит экстремальный характер. Установлено, что максимальный эффект от применения нанодисперсной добавки на основе биосилифицированных нанотрубок и С-3 наблюдается при ее содержании 0,3–0,5% от массы цемента. При этом предел прочности при сжатии бетона возрастает через 3 сут твердения в 1,7–2,5 раза, через 28 сут твердения – в 1,6–2 раза, при изгибе – в 2–3,6 раза, водопоглощение снижается в 2,3–4 раза.

Ключевые слова: цианобактерии, биосилифицированные нанотрубки, ультразвуковое диспергирование, стабилизаторы, нанодисперсная добавка, бетон, прочность.

N.P. LUKUTTSOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (natluk58@mail.ru), A.G. USTINOV, Engineer (allexian@mail.ru),
I.Yu. GREBENCHENKO, Master student (grebenchencko2015@yandex.ru)
Bryansk State Engineering-Technological University (3, Stanke Dimitrova Avenue, Bryansk, 241037, Russian Federation)

A New Type of the Modifier of Concrete Structure is an Additive on the Basis of Bio-Silicified Nano-Tubes

Results of the study of a new type of the modifier of concrete structure, a nano-disperse additive on the basis of bio-silicified nano-tubes from cyanobacteria of Leptolyngbya sp. 0511, Leptolyngbya laminosa 0412, Leptolyngbya sp. 0612 of the Baikal Rift Zone, are presented. Various types of stabilizers of the additive have been studied. It is shown that the dependence of sizes of bio-silicated nanotubes particles and the stability of dispersed phases of suspensions in water medium of the superplasticizer C-3 and polyvinyl alcohol on the duration of ultrasound dispersion has an extreme character. It is established that the maximum effect of the use of the nano-dispersed additive on the basis of bio-silicated nanotubes and C-3 is achieved when the additive content is 0.3–0.5% of the cement mass. At that, the concrete compressive strength increases after 3 days of hardening by 1.7–2.5 times, after 28 days of hardening – by 1.6–2 times, flexural strength – by 2–3.6 times, water absorption reduces by 2.3–4 times.

Keywords: cyanobacteria, bio-silicified nano-tubes, ultra-sound dispersion, stabilizers, nano-disperse additive, concrete, strength.

В настоящее время необходимым условием создания высокопрочных и долговечных строительных композиционных материалов конструкционного и декоративного назначения является целенаправленное формирование плотной и бездефектной структуры не только на макро- и микро-, но и на наноуровне. Это условие может быть реализовано путем использования активных нанодисперсных добавок, выполняющих роль центров кристаллизации, вступающих в химические реакции с минералами цементного клинкера и приводящих к образованию дополнительного количества гидросиликатов кальция в поровом пространстве бетонов и растворов [1–3].

К наиболее распространенным способам синтеза большинства нанодобавок для композиционных материалов относятся технологии, для которых характерно применение дорогостоящего и энергоемкого оборудования, повышенных давления и температуры, плазмы и дугового разряда, а также токсичных реактивов с многостадийной химической очисткой. Это приводит к значительному увеличению стоимости данного класса добавок и препятствует их широкомасштабному внедрению.

Синтез наночастиц с использованием биологических источников вызывает огромный интерес вследствие ряда преимуществ перед традиционными технологиями. В качестве биологических объектов выступают бактерии, вирусы и водоросли.

Целью работы является исследование нанодисперсной добавки на основе биосилифицированных нанотрубок цианобактерий рифтовой зоны озера Байкал.

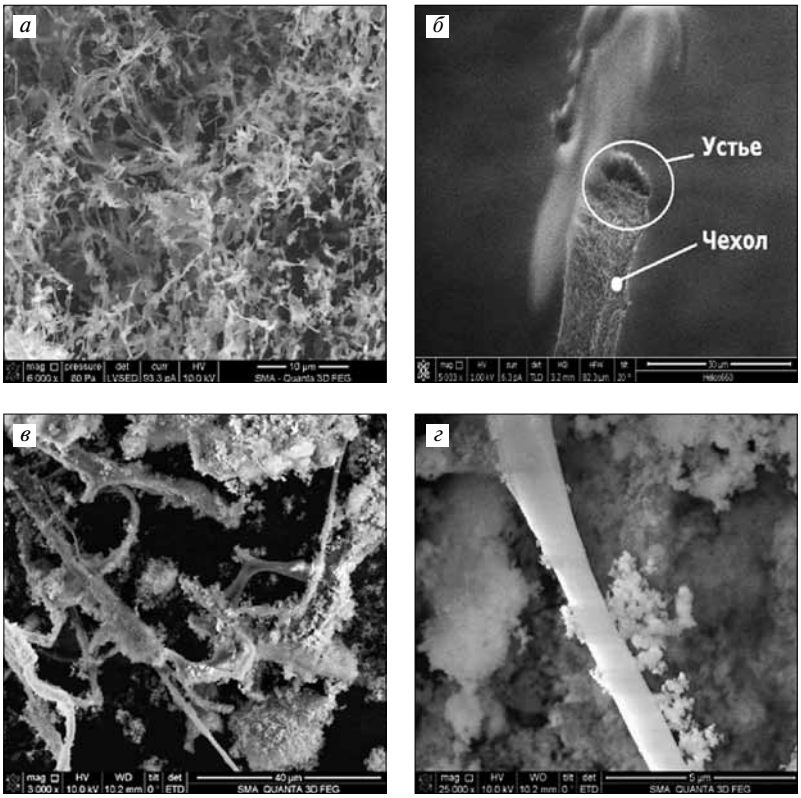
При проведении исследований использовались следующие материалы: смесь культур цианобактерий видов Leptolyngbya sp. 0511, Leptolyngbya laminosa 0412, Leptolyngbya sp. 0612; органические стабилизаторы: суперпластификатор С-3 в виде сухого вещества (ОАО «Полипласт», г. Новомосковск, Тульская обл.); поливиниловый спирт (ПВС) марки 16/1 (ЗАО «Научно-производственная компания ЕрмакХим», г. Москва); дистиллированная вода; химические реактивы для получения питательной среды (ООО «РусХим», г. Москва).

Цианобактерии – это значительная группа крупных грамотрицательных бактерий термальных источниках Байкальской рифтовой зоны.

Культура цианобактерий видов Leptolyngbya sp. 0511, Leptolyngbya laminosa 0412, Leptolyngbya sp. 0612 Байкальской рифтовой зоны выращивалась в модифицированной синтетической среде Z-8 при постоянном освещении и температуре 25°С с введением в состав питательной среды микродисперсной метакремниевой кислоты. Для ускорения роста цианобактерий их культивирование производилось в биореакторе при температуре 25°С при постоянном освещении и перемешивании в течение 10–24 сут, а в питательную среду дополнительно вводился хлорид аммония из расчета 0,05 г/л.

Ранее в работе [4] было установлено, что минерализацию кремния цианобактерии осуществляют тремя способами: откладывают аморфный кремнезем вокруг своих нитей, уплотняют и утолщают чехлы или формируют их из сфер субмикронных размеров (наносфер).

Исследование цианобактерий с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что под воздействием модифицированной питательной среды происходит постепенное окремнение цианобактерий. Через 5 сут образуется ажурная сетчатая структура (рисунок *а*), через 10 сут – минерализация сопровождается утолщением чехлов и формированием биосилифицированных трубок (БСТ) с круглыми отверстиями на кон-



Биосилифицированные нанотрубки: *а* – биосилифицированные нанотрубки, ×800; *б* – чехол биосилифицированной нанотрубки через 10 сут экспозиции в модифицированной синтетической питательной среде, ×5000; *в* – биосилифицированные нанотрубки и агрегаты кремнезема, ×3000; *г* – биосилифицированная нанотрубка, ×25000

Таблица 1

Суспензия биосилифицированных нанотрубок		Размеры частиц дисперсной фазы, нм		
Стабилизатор	Время ультразвукового диспергирования, мин	Минимальный	Максимальный	Средний
Без стабилизаторов	10	438	4384	1249
	15	381	1834	593
С-3	5	259	972	448
С-3	10	61	742	320
С-3	15	81	915	502
ПВС	5	2135	11651	7136
ПВС	10	1450	5530	3830
ПВС	15	1560	10914	4510
ПВС	20	3197	26185	6400
ПВС	30	4660	52200	39910

Таблица 2

Показатель	Содержание добавки,%				
	0	0,3	0,4	0,5	0,6
Подвижность (ОК), см	3	5,4	8,9	10,4	11,7
Средняя плотность, кг/м^3	2190	2212	2234	2282	2245
Предел прочности при сжатии через 3 сут твердения, МПа	13,1	21,9	24,7	32,5	30,7
Предел прочности при сжатии через 28 сут твердения, МПа	21,3	34,6	37,8	43,8	37,6
Предел прочности при изгибе через 28 сут твердения, МПа	1,9	3,9	4,4	6,8	4,5
Водопоглощение,%	14,8	6,4	5,9	3,6	3,9
Примечание. Портландцемент ПЦ500-Д0.					

цах. На этом этапе отчетливо различимы устье и кремнеземистый чехол (рисунок *б*). На 24-е сут экспозиции в минерализованной питательной среде поверхность БСТ становится плотной с гладкой внешней поверхностью (рисунки *в, г*).

Для дальнейшего использования БСТ подвергалась термической обработке при температуре 70°С в растворе пероксида водорода концентрацией 37% в течение 0,3 ч. Полученную массу промывали в дистиллированной воде и высушивали [5].

Исследование полученных БСТ методом рентгенофазного анализа (дифрактометр ARL X'TRA) показало, что они преимущественно состоят из аморфного кремнезема 97,6%, а химический состав представлен кислородом (44,15 %), кремнием (46,66%), углеродом (6,77%), натрием (1,13%), магнием (0,74%) и фосфором (0,55%). Присутствие углерода подтверждает наличие остатков цианобактерий.

Получение нанодисперсной добавки на основе БСТ осуществлялось в два этапа. На первом этапе производился помол в лабораторной мельнице биосилифицированных трубок до удельной поверхности частиц 360–380 м^2/кг. На втором этапе БСТ измельчали в водной среде в присутствии стабилизатора с помощью механоактиватора в течение 5–30 мин при частоте ультразвука 35 кГц и концентрации твердой фазы 5–15%.

Установлено, что ультразвуковое диспергирование способствует разделению и разрушению переплетенных БСТ, а также получению нано- и микродисперсных объектов размерами от 61 до 4384 нм трех типов: нанотрубки и их агрегаты, обломки трубчатых образований и агрегированные частицы кремнезема (рисунки *в, г*).

Ранее выполненные исследования [3, 6] показали, что ультразвуковое диспергирование минеральных частиц в водной среде без стабилизаторов приводит к получению суспензий, дисперсные фазы которых агрегативно неустойчивы, что подтверждается средним значением ζ-потенциала дисперсной системы (-3,48 мВ), которое ниже критического (-30 мВ), в то время как для стабильных систем величина ζ-потенциала колеблется в интервале ±(30–70) мВ [7].

Для повышения агрегативной устойчивости нанодисперсных добавок на основе биосилифицированных нанотрубок в водной дисперсионной среде исследовали влияние различных по механизму действия и в то же время наиболее распространенных модификаторов: суперпластификатора С-3 и поливинилового спирта.

Результаты фотонно-корреляционной спектроскопии показали, что зависимость размеров частиц и устойчивости дисперсных фаз суспензий БСТ, стабилизированных С-3 и ПВС, от времени УЗД носит экстремальный характер, а время ультразвукового диспергирования 10 мин является оптимальным для получения добавок с минимальными размерами частиц (табл. 1).

Было установлено, что при ультразвуковом диспергировании биосилифицированных нанотрубок в присутствии С-3 в тече-

ние 5–10 мин средний размер частиц снижается от 448 до 320 нм при минимальном их размере 61 нм, а при времени диспергирования от 10 до 15 мин размеры частиц повышаются от 320 до 502 нм.

Анализ влияния времени УЗД на величину ζ-потенциала дисперсных фаз нанодисперсной добавки БСТ, стабилизированных С-3, показал, что их устойчивость к агрегации повышается пропорционально продолжительности УЗД от 5 до 10 мин, что подтверждается изменением среднего значения ζ-потенциала от -38,5 до -74,2 мВ. Эффект стабилизации добавки на основе биосилифицированных нанотрубок с С-3 вызван главным образом тем, что адсорбционные слои повышают абсолютную величину ζ-потенциала, т. е. агрегативная устойчивость частиц обеспечивается преимущественно их электростатическим отталкиванием.

Ультразвуковое диспергирование биосилифицированных нанотрубок в водной среде поливинилового спирта в течение 5–10 мин приводит к получению добавок, средний размер частиц которых снижается от 7136 до 3830 нм при минимальном значении 1450 нм, а при возрастании времени УЗД от 10 до 15 мин он увеличивается от 3830 до 4510 нм. Дальнейшее изменение времени ультразвуковой обработки от 10 до 30 мин нецелесообразно, так как приводит к агрегированию частиц и образованию агрегатов с размерами частиц до 39910 нм. При этом ζ-потенциал изменяется незначительно, от -38,5 до -44,4 мВ. Однако для неионогенных высокомолекулярных стабилизаторов, к которым относится поливиниловый спирт, фактор электростатического отталкивания, как показали ранее выполненные исследования, не имеет значения [6].

Надо отметить, что использование в качестве стабилизатора нанодисперсной добавки поливинилового спирта приводит к образованию больших по размеру адсорбционных слоев, что увеличивает «кажущиеся» размеры частиц дисперсной фазы* по сравнению с С-3 от 320 до 3830 нм, т. е. более чем в 10 раз, а агрегативная устойчивость обеспечивается главным образом за счет адсорбционно-сольватного и структурно-механического факторов.

На основании выполненных исследований запатентован способ получения нанодисперсной добавки на основе биосилифицированных нанотрубок, стабилизированных суперпластификатором С-3 [8].

Добавку, полученную ультразвуковым диспергированием, перемешивали с водой затворения и готовили бетонную смесь состава цемент:песок:щебень = 1:2,8:5,6, из которой формовали образцы, твердевшие в нормальных условиях 28 сут (табл. 2).

Установлено, что максимальный эффект от применения нанодисперсной добавки на основе биосилифицированных нанотрубок наблюдается при ее содержании 0,3–0,5% от массы цемента (в пересчете на сухое вещество). При этом предел прочности при сжатии возрастает через 3 сут твердения в 1,7–2,5 раза, через 28 сут – в 1,6–2 раза, при изгибе – в 2–3,6 раза, водопоглощение снижается в 2,3–4 раза.

Кроме того, нанодисперсная добавка позволяет уменьшить расход цемента до 30%.

Список литературы

1. Баженов Ю.М., Алимов Л.А., Воронин В.В. Структура и свойства бетонов с наномодификаторами на основе техногенных отходов. Монография. Москва: МГСУ, 2013. 204 с.
2. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А. Теоретические и технологические аспекты получения микро- и нанодисперсных добавок на основе шунгитосодержащих пород для бетона. Монография. Брянск: БГИТА, 2014. 216 с.
3. Lukuttsova N., Luginina I., Karpikov E., Pykin A., Ystinov A., Pinchukova I. High-performance fine concrete modified with nano-dispersion additive // *International Journal of Applied Engineering Research*. 2014. Vol. 9. No. 22, pp. 16725–16733.
4. Сороковникова Е.Г., Даниловцева Е.Н., Анненков В.В., Каресоя М., Лихошвай Е.В. Изучение окремнения цианобактерий методами химического анализа и электронной микроскопии // *Тез. докл. IV съезда Российского общества биохимиков и молекулярных биологов*. Новосибирск, 2008. С. 484–486.
5. Патент РФ 2539734 *Способ получения биосилифицированных нанотрубок* / Лукутцова Н.П., Устинов А.Г. Заявлено 22.11.2013. Опубл. 27.01.2015. Бюл. № 3.
6. Lukuttsova N., Pykin A. Stability of nanodisperse additives based on metakaolin // Glass and Ceramics. 2015. Vol. 71. No. 38, pp. 383–386.
7. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Альянс, 2009. 464 с.
8. Патент РФ 2557412 *Способ получения нанодисперсной добавки для бетона* / Лукутцова Н.П., Устинов А.Г. Заявлено 12.12.2013. Опубл. 20.07.2015. Бюл. № 20.

References

1. Bazhenov Y.M., Alimov L.A., Voronin V.V. Struktura i svoistva betonov s nanomodifikatorami na osnove tekhnogennykh otkhodov. Monografiya [The structure and properties of concrete with nanomodifiers based on anthropogenic wastes. Monograph]. Moscow: MGSU. 2013. 204 p.
2. Lukuttsova N.P., Pykin A.A. Teoreticheskie i tekhnologicheskie aspekty polucheniya mikro- i nanodispersnykh dobavok na osnove shungitosoderzhashchikh porod dlya betona. Monografiya [Theoretical and technological aspects of production of schungite-based micro- and nano-disperse additives to concrete. Monograph]. Bryansk: BGITA. 2014. 216 p.
3. Lukuttsova N., Luginina I., Karpikov E., Pykin A., Ystinov A., Pinchukova I. High-performance fine concrete modified with nano-dispersion additive. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2014. Vol. 9. No. 22, pp. 16725–16733.
4. Sorokovnikova E.G., Danilovceva E.N., Annenkov V.V., Karesoja M., Lihoshvaj E.V. Learning silicification cyanobacteria by chemical analysis and electron microscopy. *Abstracts of the IV Congress of the Russian Society of Biochemistry and Molecular Biology*. Novosibirsk. 2008, pp. 484–486. (In Russian).
5. Patent RF 2539734 *Sposob poluchenija biosilificirovannyh nanotrubok* [The process for producing biosilifisayted nanotubes]. Lukutcova N.P., Ustinov A.G. Declared 22.11.2013. Published 27.01.2015. Bulletin No. 3. (In Russian).
6. LukuttsovaN., Pykin A. Stability of nanodisperse additives based on metakaolin. *Glass and Ceramics*. 2015. Vol. 71. No. 38, pp. 383–386.
7. Frolov Ju.G. Kurs kolloidnoj himii: poverhnostnye javlenija i dispersnye sistemy [Course of Colloid Chemistry: Surface phenomena and disperse systems]. Moscow: Al'jans. 2009. 464 p.
8. Patent RF 2557412 *Sposob poluchenija nanodispersnoj dobavki dlja betona* [A method for producing nano-dispersed additives for concrete]. Lukutcova N.P., Ustinov A.G. Declared 12.12.2013. Published 20.07.2015. Bulletin No. 20. (In Russian).

* Следует иметь в виду, что при определении размеров частиц методом фотонно-корреляционной спектроскопии не учитываются отдельно диаметр и длина биосилифицированных нанотрубок.