



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0043210

(51)^{2020.01} C08F 292/00; C08F 216/14; C08F
220/28; C08F 283/06; C08F 290/06;
C04B 14/06; C08F 230/08

(13) B

(21) 1-2020-07576

(22) 08/03/2019

(86) PCT/CN2019/077457 08/03/2019

(87) WO 2019/144973 01/08/2019

(30) 201810529704.6 29/05/2018 CN

(45) 25/02/2025 443

(43) 26/04/2021 397

(73) 1. SOBUTE NEW MATERIALS CO., LTD. (CN)

No. 118, Liquan Road, Jiangning District, Nanjing, Jiangsu 211100, China

2. NANJING BOTE NEW MATERIALS CO., LTD. (CN)

No. 127 Zhaoqiaohe North Road Nanjing Chemical Industrial Park, Nanjing, Jiangsu 210047, China

3. BOTE NEW MATERIALS TAIZHOU CO., LTD. (CN)

No. 26, Jiangtai Middle Road (Zhanan South Road) Taixing Economic Development Zone, Taizhou, Jiangsu 225310, China

(72) SHU, Xin (CN); RAN, Qianping (CN); YANG, Yong (CN); WANG, Xiumei (CN);
LIU, Jinzhi (CN); ZHANG, Jiangang (CN); ZHAO, Hongxia (CN).

(74) CÔNG TY TRÁCH NHIỆM HỮU HẠN TƯ VẤN ĐẦU TƯ VÀ SỞ HỮU TRÍ TUỆ
INTERFIVE (INTERFIVE CO., LTD)

(54) HẠT NANO LAI ĐA CHỨC NĂNG LƯỠNG TÍNH VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU
CHẾ HẠT NANO NÀY

(21) 1-2020-07576

(57) Sáng chế đề cập đến hạt nano lai đa chức năng lưỡng tính. Hạt nano theo sáng chế có polyme hữu cơ ưa nước có thể tách rời với chuỗi dài hòa tan trong nước và nhóm chức hydrocacbon dài kỵ nước được gắn trên bề mặt, trong đó phần thân của hạt nano là silic oxit hoặc silic oxit được thế nhóm chức hữu cơ hoặc mạng liên kết silicon-oxy được thế nhóm chức hữu cơ, và hạt nano chứa organosiloxan tự do với các nhóm chức hydrocacbon dài kỵ nước và axit béo hoặc este axit béo hoặc phức nhôm của axit béo với các nhóm chức hydrocacbon dài kỵ nước. Hạt nano theo sáng chế có thể làm giảm đáng kể tính thấm nước của vật liệu gốc xi măng; vật liệu gốc xi măng sử dụng hạt nano lai được điều chế theo sáng chế có các sản phẩm hydrat hóa bên trong và bề mặt phân cách được làm kỵ nước, giảm hơn nữa khả năng các hạt có hại sỏi mòn vật liệu gốc xi măng thông qua sự xâm nhập của hơi ẩm, và do đó khả năng chống thấm của nó được cải thiện rõ ràng hơn; hơn nữa, các Si-Al oxit tham gia vào phản ứng hydrat hóa và nén chặt vữa của vật liệu gốc xi măng, điều này có lợi cho việc cải thiện các tính chất cơ học của nó.

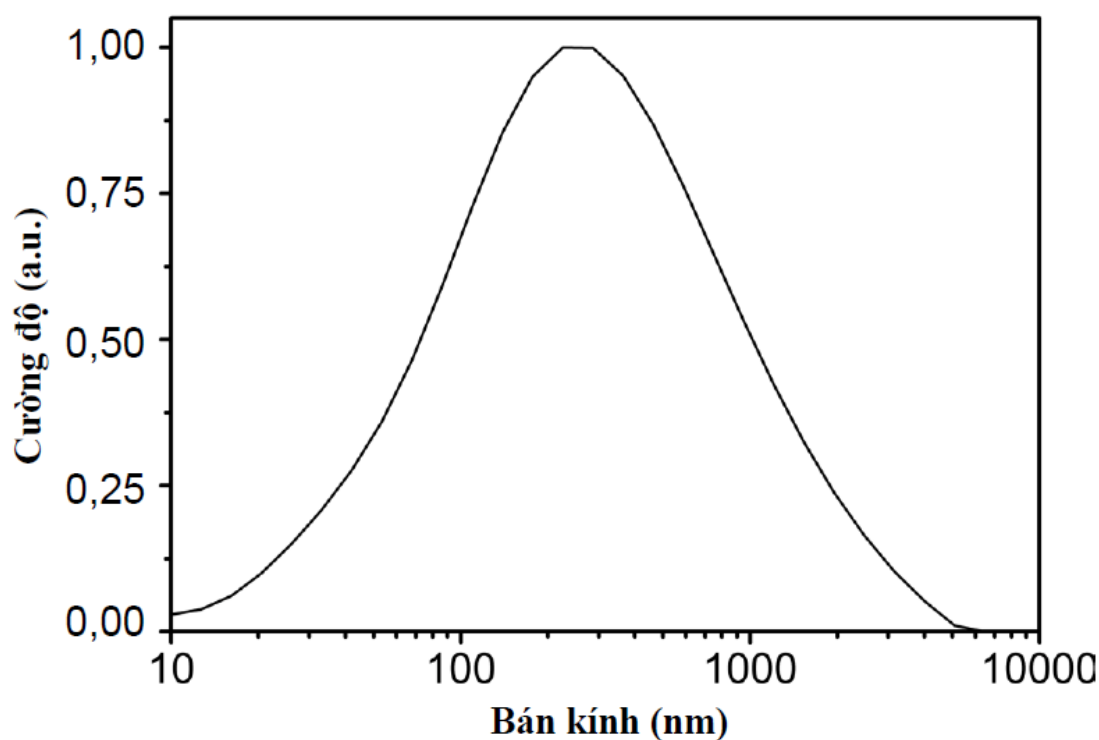


FIG.1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực phụ gia vật liệu gốc xi măng, và cụ thể đề cập đến loại hạt lai được sử dụng để cải thiện độ chống thấm và các tính chất cơ học của vật liệu gốc xi măng và phương pháp điều chế chúng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thuật ngữ "bê tông" được sử dụng ở đây thường đề cập một cách bừa bãi đến bê tông như vữa hoặc vữa lỏng, mà cũng có thể áp dụng ở những nơi khác trong bản mô tả sáng chế này.

Bê tông là vật liệu có nhiều lỗ rỗng có kích thước lỗ trong phạm vi từ nanomet đến milimet. Các lỗ này, đặc biệt là các lỗ liên kết, là yếu tố then chốt cho sự xâm nhập của các vật liệu có hại gây xói mòn (tan băng, cacbon hóa, tấn công hóa học, phản ứng kiềm - cốt liệu, ăn mòn thanh thép, v.v.) của kết cấu bê tông. Các chất có hại khác nhau (chẳng hạn như ion clorua và ion sunfat) được hấp phụ vào lớp bề mặt của bê tông do hoạt động mao dẫn của dung dịch nước, và thâm nhập sâu hơn vào bê tông, gây ra hiện tượng rỉ sét nghiêm trọng cho kết cấu bê tông cốt thép. Cách quan trọng để cải thiện độ bền của bê tông bằng cách thực hiện xử lý chống thấm trên bê tông hoặc bổ sung các chất chống thấm nước khác nhau trong quá trình chuẩn bị bê tông để làm suy yếu tính thấm ẩm và làm chặt cấu trúc lỗ của bê tông.

Tính thấm của bê tông có thể được cải thiện bằng cách thực hiện xử lý bề mặt bê tông. Hiện nay, các chất xử lý bề mặt hữu cơ và lớp phủ tấm kỵ nước thường được sử dụng bao gồm silan và siloxan, nhựa epoxy, polyuretan, acrylat, nhựa polystyren và neopren. Các chất xử lý bề mặt hữu cơ có khả năng chống thấm nước mạnh và có thể xâm nhập vào bê tông, làm bít các lỗ và tạo thành màng kỵ nước trên thành lỗ của bê tông. Tuy nhiên, các lớp phủ hữu cơ ảnh hưởng đến tính thấm của bê tông và có tuổi thọ bảo vệ ngắn. Hơn nữa, các chất xử lý bề mặt hữu cơ có khả năng chống cháy kém và dễ bị lão hóa. Dưới nhiệt độ cao và chiếu tia cực tím, tác dụng của các chất xử lý bề mặt hữu cơ sẽ giảm đáng kể, sẽ xuất hiện các vết nứt hoặc bong tróc, và rất khó để làm sạch chúng khỏi công trình xây dựng sau khi các chất xử lý bề mặt hữu cơ mất tác dụng. Mặc dù chất xử lý axit acrylic có thể làm giảm đáng kể tính thấm nước của bê tông,

nhưng nó có khả năng chống lại sự xâm nhập của ion clorua kém và do đó không thích hợp để sử dụng trong công trình ở biển. So với các chất xử lý này, chất xử lý bề mặt vô cơ (được điều chế bằng cách bổ sung các chất màu, chất độn, phụ gia và chất đóng rắn khác nhau vào dòng thủy tinh nước, dòng phosphat và dòng gốc xi măng) có đặc tính chống lão hóa tốt hơn. Các chất xử lý bề mặt vô cơ có thể thâm nhập vào bê tông và trải qua các phản ứng vật lý và hóa học phức tạp với sản phẩm hydrat hóa của xi măng để tạo ra các chất mới để bít các lỗ mao dẫn, để ngăn chặn các chất ăn mòn từ môi trường bên ngoài xâm nhập vào bê tông trong thời gian dài, bảo vệ bê tông và các thanh thép khỏi bị xói mòn, và cải thiện độ bền của kết cấu bê tông cốt thép. Tuy nhiên, về cơ bản chúng không làm thay đổi đặc tính ưa nước của bê tông nên tác dụng chống thấm bị hạn chế, hiệu suất của chúng kém hơn so với các lớp phủ kỵ nước hữu cơ. Ngoài ra, xử lý bề mặt bằng natri silicat hoặc chất tương tự có thể làm tăng độ kiềm của bê tông và có thể làm tăng xác suất phản ứng kiềm-cốt liệu. Khi chất chống thấm nước có thể thấm nước được sử dụng trong xử lý chống thấm bề mặt bê tông, độ sâu thâm nhập của chất chống thấm nước rất hạn chế và hiệu quả chống thấm của nó không lý tưởng trong một số trường hợp đặc biệt. Khi bê tông có vết nứt, lớp bảo vệ mất tác dụng, các chất gây hại vẫn ngấm vào bê tông theo vết nứt gây xói mòn.

Để cải thiện cơ bản tính thấm nước và các chất có hại trong bê tông, cần sử dụng các vật liệu trộn bên trong để thay đổi tính chất bề mặt phân cách vi thể của bê tông. Vật liệu nano micromet phản ứng với các thành phần kiềm của bê tông để nén chặt vữa và đây là phương pháp hiệu quả để tinh chỉnh sự phân bố lỗ và cải thiện tính thấm. Tro silic oxit, tro bay, oxit nhôm và oxit sắt nano có thể được sử dụng để cải thiện hiệu quả tính thấm của ion clorua và giảm thông lượng điện. Tuy nhiên, vật liệu nano cũng rất dễ bị kết tụ, điều này ảnh hưởng lớn đến khả năng gia công của vật liệu gốc xi măng và hạn chế tính năng của vật liệu. Ngoài ra, những vật liệu này có hiệu quả chống thấm kém hơn so với chất chống thấm nước kỵ nước. Việc sử dụng silan kỵ nước hoặc axit béo để làm cho các bề mặt phân cách vi mô của chúng, đặc biệt là các bề mặt phân cách có lỗ, hoàn toàn kỵ nước, một phương tiện quan trọng để giảm tính thấm nước của bê tông.

Vì bản thân silan kỵ nước hầu như không hòa tan trong nước, nó cần được điều chế thành dạng nhũ tương bằng cách sử dụng dung môi hữu cơ hoặc hệ thống chất nhũ hóa. Dung môi hữu cơ bị nhiễm VOC, và hệ thống chất nhũ hóa ổn định trong một thời

gian nhất định, nhưng có thể bị kết tụ hạt do quá trình chín Ostwald sau khi để lâu, do đó làm giảm hiệu suất. Đặc biệt khi bổ sung vào môi trường dung dịch có độ kiềm cao và muối cao trong bê tông, kết cấu của nhũ tương dễ bị phá hủy, dẫn đến rò rỉ các thành phần chống thấm nước kèm theo trong đó và kết tụ và nổi các thành phần chống thấm nước; siloxan bị thủy phân nhanh chóng trong môi trường kiềm và gắn vào các sản phẩm hydrat hóa và có thể bị chôn vùi bởi các sản phẩm hydrat hóa sớm, do đó làm giảm hiệu suất ứng dụng của nó. Nếu alkoxysilan được sử dụng như thành phần kỵ nước, nó sẽ phản ứng với nước và giải phóng các rượu phân tử nhỏ, làm cho nhũ tương kết tụ và mất tính ổn định (xem Patent CN1183060C). Hơn nữa, việc sử dụng chất nhũ hóa (chất hoạt động bề mặt) có ảnh hưởng lớn đến khả năng gia công của bê tông. Trong ứng dụng bê tông, cần phải sử dụng thêm các thành phần dẫn khí, khử bọt và làm đặc để điều chỉnh khả năng gia công của nó, điều này gây ra sự cố cho việc sử dụng nó (CN103864340B và CN103922638B). Mặc dù các loại nhũ tương chống thấm silicon do các hãng lớn nước ngoài như Wacker và Degussa điều chế, có hiệu quả tốt nhưng lại đắt tiền và không có lợi cho việc đẩy mạnh. Việc điều chế silan kỵ nước thành nhũ tương polyme là một giải pháp hiệu quả để cải thiện độ ổn định (CN103864340B và CN103922638B); tuy nhiên, so với các phân tử nhỏ hữu cơ có thể di chuyển tự do, các hạt polyme có diện tích bề mặt hạn chế và chiếm một diện tích hạn chế khi bị hấp thụ vào bề mặt phân cách lỗ của bê tông. Hơn nữa, việc sử dụng các chất nhũ hóa phản ứng (có chứa nhóm sulfonic) làm cho bề mặt của các hạt nano ưa nước, điều này rõ ràng là bất lợi cho việc tăng cường tính kỵ nước của bề mặt phân cách và cải thiện tính chống thấm.

Chất chống thấm nước axit béo có thể được phân loại thành hai loại: chất chống thấm nước xà phòng kim loại hòa tan và chất chống thấm nước xà phòng kim loại asphaten. Các chất chống thấm nước xà phòng kim loại hòa tan được điều chế bằng cách trộn, gia nhiệt và xà phòng hóa axit stearic, axit palmitic, axit nhựa thông, dung dịch natri hydroxit, kali hydroxit (hoặc kali cacbonat) và nước theo một tỷ lệ nhất định. Các axit hữu cơ no và không no bậc cao (RCOOH) và dung dịch nước của các kim loại kiềm của chúng là chất hoạt động bề mặt kỵ nước. Những chất chống thấm nước này là bột nhão màu và được trộn với vữa xi măng hoặc bê tông, và các nhóm axit cacboxylic của chúng tương tác với canxi hydroxit trong vữa lỏng xi măng để tạo thành lớp hấp phụ của xà phòng canxi không hòa tan; các nhóm alkyl mạch dài tạo thành lớp hấp phụ

ky nước và các chất không hòa tan giữa bề mặt của bề mặt bê tông và cốt liệu, mà có chức năng lấp đầy các lỗ nhỏ và bít các đoạn mao dẫn. Theo nghiên cứu của các tác giả sáng chế, chất chống thấm nước axit béo, khi được bổ sung vào vật liệu gốc xi măng, một mặt cũng hạn chế khả năng hòa tan của chúng do sự hình thành nhanh chóng của các loại không hòa tan như canxi axit béo và sự kết tụ của các muối axit béo có thể tạo thành các khuyết tật trong bê tông; mặt khác, hiệu suất của chúng bị hạn chế ở liều lượng thấp do diện tích bề mặt hạn chế.

Tóm lại, hai loại chất chống thấm nước hữu cơ này không thể dần dần tác động lên bề mặt phân cách vi mô của các sản phẩm hydrat hóa xi măng trong phản ứng hydrat hóa ở dạng phân tán đơn phân tử trong vật liệu gốc xi măng. Hơn nữa, những chất chống thấm nước với mật độ thấp này có xu hướng di chuyển tự do và được làm giàu trong vòng vài mm ở lớp trên của vật liệu gốc xi măng (Study on the Waterproofing and Anti-erosion Effect of Chloride Ion for Integral Water Repellent Concrete, 2010, Master's thesis of Qingdao University of Technology). Dưới độ sâu này, hàm lượng các thành phần kỵ nước trong bê tông bị hạn chế, và do đó việc cải thiện khả năng chống thấm của bê tông rất hạn chế. Liều lượng hiệu quả hơn thường không ít hơn 1% khối lượng của vật liệu xi măng. Tuy nhiên, với điều kiện liều lượng này, các chất chống thấm nước này có thể ảnh hưởng đáng kể đến cường độ của bê tông. Ví dụ, theo bộc lộ của Tang Ming và cộng sự (Liaoning Building Materials, 2002 (1)), độ bền của lớp chống thấm giảm ít nhất 26% đối với chất chống thấm nước muối axit béo thông thường.

Các vật liệu không thấm truyền thống không chỉ ảnh hưởng đến tính thấm của bê tông và có tuổi thọ bảo vệ ngắn. Hơn nữa, các chất xử lý bề mặt hữu cơ có khả năng chống cháy kém và dễ bị lão hóa. Dưới nhiệt độ cao và chiếu tia cực tím, hiệu quả của các chất xử lý bề mặt hữu cơ sẽ giảm đáng kể, xuất hiện các vết nứt hoặc bong tróc, rất khó để làm sạch chúng khỏi công trình sau khi hỏng hóc và hiệu quả chống thấm không lý tưởng. Khi bê tông có vết nứt, lớp bảo vệ mất tác dụng, các chất gây hại vẫn ngấm vào bê tông theo vết nứt gây xói mòn. Tuy nhiên, vật liệu nano cũng rất dễ bị kết tụ, điều này ảnh hưởng lớn đến khả năng gia công của vật liệu gốc xi măng và hạn chế tính năng của vật liệu. Ngoài ra, những vật liệu này có khả năng chống thấm kém hiệu quả hơn so với chất chống thấm kỵ nước. Hệ thống chất nhũ hóa ổn định trong một thời gian nhất định, nhưng có thể có kết tụ hạt do quá trình chín Ostwald sau khi đặt trong

thời gian dài, do đó làm giảm hiệu suất. Ngoài ra, hệ thống chất nhũ hóa đắt tiền, không có lợi cho việc đẩy mạnh. Các chất chống thấm nước axit béo, khi được thêm vào vật liệu gốc xi măng, một mặt cũng hạn chế khả năng hòa tan của chúng do sự hình thành nhanh chóng của các loại không hòa tan như canxi axit béo, và sự kết tụ của muối axit béo có thể tạo thành các khuyết tật trên bê tông; mặt khác, hiệu suất của chúng bị hạn chế ở liều lượng thấp do diện tích bề mặt hạn chế. Chất chống thấm nước di chuyển tự do và được làm giàu ở lớp trên của vật liệu gốc xi măng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để giải quyết các nhược điểm của các vật liệu không thấm truyền thống mà khó sử dụng, hoặc có tính không thấm hạn chế, hoặc dễ hỏng hóc, giá thành cao, hoặc những bất lợi cho các đặc tính cơ học của vật liệu gốc xi măng, sáng chế đề xuất hạt nano lai amphiphilic bằng cách kết hợp các ưu điểm của vật liệu nano-micromet trong việc cải thiện cấu trúc lỗ và nâng cao đặc tính cơ học của vật liệu gốc xi măng với ưu điểm của vật liệu kỵ nước trong việc giảm tính thấm nước. Trong hạt nano lai amphiphilic, chuỗi dài ưa nước có tác dụng ổn định để làm cho các hạt nano được phân tán hoàn toàn và ổn định trong quá trình bảo quản và ứng dụng. Trong môi trường kiềm mạnh, chuỗi dài ưa nước dần dần rơi ra, và bề mặt của các hạt nano bị chiếm bởi thành phần kỵ nước, do đó bề mặt của nó trở nên kỵ nước, và tính thấm nước ở bề mặt phân tách hạt bị giảm.

Bản thân hạt nano là mạng lưới liên kết silic-oxy chứa các phân tử hữu cơ kỵ nước, và mạng lưới liên kết silic-oxy hoạt động như khung xương mềm hoặc hộp rỗng. Trong môi trường kiềm mạnh của vật liệu gốc xi măng, vật liệu này bị loãng hoặc vỡ ra do phản ứng với Ca(OH)_2 . Các phân tử kỵ nước ở lớp trong được giải phóng dần, và bản thân các phân tử kỵ nước dần dần giải phóng chất chống thấm nước kỵ nước trong môi trường kiềm (bằng cách thủy phân) để bám vào bề mặt của sản phẩm hydrat hóa, do đó các lỗ bê tông được bao phủ hoàn toàn sẽ là bề mặt phân tách hoàn toàn kỵ nước, ngăn chặn các loại có hại gây xói mòn bằng cách hòa tan trong dung dịch pha nước và thấm nhập.

Mạng lưới liên kết silic-oxy hạt nano phản ứng với Ca(OH)_2 để tinh chỉnh cấu trúc lỗ để nén chặt vữa, cải thiện các tính chất cơ học và đồng thời cải thiện tính không thấm.

Sáng chế đề xuất hạt nano lai đa chức năng lưỡng tính có polyme hữu cơ ưa nước

có thể tách rời với chuỗi dài hòa tan trong nước và nhóm chức hydrocacbon dài kỵ nước gắn trên bề mặt. Phần thân của hạt nano là silic oxit hoặc nhóm chức hữu cơ được thế silic dioxit hoặc mạng liên kết silic-oxy được thế nhóm chức hữu cơ, và hạt nano chứa siloxan hữu cơ tự do với các nhóm chức hydrocacbon dài kỵ nước và axit béo hoặc axit béo este hoặc phức hợp nhôm axit béo với các nhóm chức hydrocacbon dài kỵ nước; hạt nano có đường kính trung bình không quá 1000 nm.

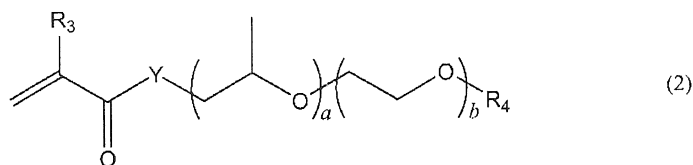
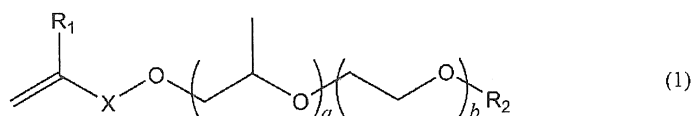
Phương pháp điều chế hạt nano lai đa chức năng lưỡng tính theo sáng chế đặc biệt bao gồm các bước sau:

(1) thêm nước, mẻ thứ nhất của monome có thể polyme hóa A, mẻ thứ nhất của siloxan có thể polyme hóa không gốc C có các nhóm chức hydrocacbon kỵ nước, và mẻ thứ nhất của siloxan hoặc nhóm chức hữu cơ được thế siloxan D vào bình phản ứng, khuấy để trộn hoàn toàn, điều chỉnh độ pH của dung dịch hỗn hợp đến 2-10, đưa N_2 vào dung dịch đã trộn để loại bỏ O_2 , và điều chỉnh nhiệt độ của hệ thống phản ứng về 0-70°C;

(2) ngay lập tức thêm dung dịch nước của chất khơi mào vào dung dịch đã trộn đã chuẩn bị ở bước (1) hoặc thêm riêng chất khơi mào và nước để bắt đầu quá trình polyme hóa và cũng thêm từng giọt một cách đồng đều siloxan có thể polyme hóa B, mẻ thứ hai của siloxan hoặc nhóm chức hữu cơ được thế siloxan D, mẻ thứ hai của siloxan có thể polyme hóa không gốc C có các nhóm chức hydrocacbon kỵ nước, và mẻ thứ hai của monome có thể polyme hóa A, và phản ứng trong 1-6 giờ; và

(3) thêm mẻ thứ ba siloxan có thể polyme hóa không gốc C có mạch dài kỵ nước và thành phần hữu cơ E vào dung dịch hỗn hợp thu được sau phản ứng ở bước (2), tiếp tục khuấy trong 0,5-3 giờ, đưa hệ thống phản ứng trở lại nhiệt độ phòng, và điều chỉnh độ pH của dung dịch hỗn hợp đến 7, do đó thu được sự phân tán của hạt nano lai đa chức năng lưỡng tính.

trong đó monome có thể polyme hóa A có liên kết đôi ở một đầu để tham gia phản ứng polyme hóa gốc, và cũng có mạch dài hòa tan trong nước ở đầu kia, và monome có thể polyme hóa A là một trong số hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của nhiều hơn một trong các cấu trúc được biểu diễn bằng công thức (1) và công thức (2) sau đây,



trong đó mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 một cách độc lập là H hoặc CH_3 , X là $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, hoặc alkyl bão hòa với 1 đến 4 nguyên tử cacbon, và Y là $-\text{NH}-$ hoặc $-\text{O}-$; các cấu trúc được biểu diễn bởi công thức (1) và công thức (2) không giới hạn thứ tự nối của etoxy và isopropoxy, và hai đơn vị là cấu trúc khối được phân bố phân đoạn trong chuỗi bên, hoặc là cấu trúc ngẫu nhiên được phân bố theo thống kê; a và b là tổng số mol trung bình của etoxy và isopropoxy trong chuỗi bên, giá trị của $(a + b)$ nằm trong khoảng từ 8 đến 114 (bao gồm 8 và 114) và giá trị của $a/(a + b)$ không lớn hơn 1/3.

Monome có thể polyme hóa A đóng vai trò trong phản ứng để ổn định hạt nano bằng trở lực steric trong quá trình điều chế hạt nano và ở giai đoạn đầu sau khi bổ sung vào vật liệu gốc xi măng, và cũng tham gia vào sự hình thành cấu trúc dạng micelle hoặc hạt latex như đầu ưa nước của các hạt polyme trong giai đoạn đầu của phản ứng polyme hóa, nhờ đó đảm bảo rằng siloxan hoặc monome kỵ nước được thêm vào sau đó có thể phản ứng trong cấu trúc “micelle” hoặc “hạt latex”. Nếu giá trị của $(a + b)$ quá nhỏ, tác dụng ổn định sẽ yếu và có thể xảy ra kết tụ trong quá trình polyme hóa và khi được bổ sung vào vật liệu gốc xi măng; và nếu giá trị của $(a + b)$ quá lớn, quá trình hình thành các hạt polyme sơ cấp sẽ mất nhiều thời gian và thậm chí khó hình thành các hạt polyme sơ cấp do tính kỵ nước của mạch dài. Giới hạn giá trị của $a/(a + b)$ không quá 1/3 cũng là để kiểm soát cấu trúc sao cho tính kỵ nước không quá mạnh, và hình dạng ngoài của nó được kéo dài đủ để phát huy tác dụng ổn định.

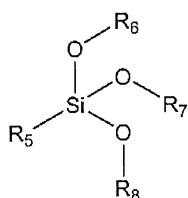
Siloxan có thể polyme hóa B là một trong số hoặc hỗn hợp của nhiều hơn một trong số metacryloxypropyltrimetoxysilan (MAPTMS), metacryloxypropyltriethoxysilan (MAPTES), metacryloxymetyltriethoxysilan (AAPTES), acrypylmeoxymetyltan (acrymeoxymetyltan) acrypyloxymetyltan (acrymeoxymetyltan) acrymeoxymetyltan (acrymeoxymetyltan)

Một mặt, siloxan có thể polyme hóa B được nối với monome có thể polyme hóa A

bằng cách polyme hóa gốc tự do, và mặt khác được nối với hạt nano được lai hóa bằng cách thủy phân siloxan, và cấu trúc có liên kết este để hạt nano ổn định hơn trong quá trình điều chế và điều kiện bảo quản, và sau khi hạt nano được thêm vào vật liệu gốc xi măng, liên kết este sẽ bị thủy phân dần dần trong môi trường kiềm mạnh để các nhóm chức ưa nước (chủ yếu từ chuỗi dài của monome có thể polyme hóa A) trên bề mặt của hạt nano ban đầu hoạt động như chất ổn định dần dần bị tách khỏi bề mặt của silic oxit, và cuối cùng chỉ còn lại nhóm silic hydroxy và chuỗi béo dài trên bề mặt của hạt nano silic oxit, do đó làm cho bề mặt của nó kỵ nước.

Cần lưu ý rằng sự phân tán ổn định của hạt nano với bề mặt lưỡng tính cũng có thể được điều chế bằng cách sử dụng các phân tử nhỏ vinyl siloxan. Tuy nhiên, sau khi được bổ sung vào vật liệu gốc xi măng, cấu trúc chuỗi bên dài ưa nước (được polyme hóa bởi A và B) mà có tác dụng ổn định trên bề mặt của hạt sẽ không thể bị loại bỏ dần dần, và cấu trúc này cuối cùng sẽ vẫn còn trên quá trình hydrat hóa sản phẩm, do đó cấu trúc lỗ cuối cùng của vật liệu gốc xi măng thể hiện tính ưa nước, làm suy yếu khả năng chống thấm nước của chính vật liệu.

Siloxan có thể polyme hóa không gốc C có nhóm chức hydrocacbon kỵ nước là một trong số hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của nhiều hơn một trong số các siloxan có cấu trúc theo công thức sau (3),



trong đó R_5 là nhóm chức hydrocacbon có 4 đến 22 nguyên tử cacbon, mỗi R_6 , R_7 và R_8 một cách độc lập là alkyl bão hòa với 1 đến 4 nguyên tử cacbon và R_5 là nguồn kỵ nước của hạt, cần đảm bảo đủ chiều dài chuỗi cacbon.

Siloxan có thể polyme hóa không gốc C có các nhóm chức hydrocacbon kỵ nước được nối với bề mặt của hạt silic oxit bằng cách thủy phân liên kết silic-oxy ở giai đoạn đầu của phản ứng, và cũng được nối bằng liên kết silic-oxy với polyme sơ cấp ưa nước được tạo ra thông qua phản ứng giữa A và B sao cho hạt polyme sơ cấp là lưỡng tính, do đó thúc đẩy quá trình tạo ra "micelle". Trong quá trình phản ứng, các phân tử kỵ nước đi vào phản ứng "micelle" thông qua "trương nở", và bằng cách kiểm soát mức độ phản ứng, một số phân tử kỵ nước không bị thủy phân và cuối cùng được tạo nang bên

trong hạt. Sau khi hạt được bổ sung vào vật liệu gốc xi măng, silic oxit phản ứng với kiềm và do đó bị hòa tan, và phần không bị thủy phân được giải phóng và bám vào bề mặt của sản phẩm thủy hóa trong các lỗ để làm cho bề mặt kỵ nước.

Nhóm siloxan hoặc siloxan được thể nhóm chức hữu cơ D là một trong số hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của nhiều hơn một trong số các siloxan có cấu trúc theo công thức sau (4),

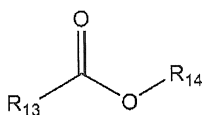


trong đó mỗi R_9 và R_{10} một cách độc lập là alkyl bão hòa với 1 đến 6 nguyên tử cacbon hoặc alkoxy bão hòa với 1 đến 4 nguyên tử cacbon, và mỗi R_{11} và R_{12} một cách độc lập là alkyl bão hòa với 1 đến 4 nguyên tử cacbon.

Siloxan hoặc siloxan được thể nhóm chức hữu cơ D chứa ít nhất hai nhóm alkoxy, và các nhóm chức khác với nhóm alkoxy là các nhóm chức hydrocacbon có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, và các nhóm chức hydrocacbon chủ yếu là để có phản ứng thủy phân để thu được vữa silic oxit trong hạt nano lai; vỏ của nó có polyme mạch bên dài ưa nước được gắn thu được thông qua phản ứng giữa A và B, và ngoài ra còn có các nhóm chức hydrocacbon kỵ nước được gắn từ C; bên trong của nó cũng có các nhóm chức hydrocacbon kỵ nước được gắn từ C và D và các nhóm chức kỵ nước có thể có hiệu ứng như "micelle", do đó các phân tử kỵ nước có thể xâm nhập vào bên trong của hạt nano bằng một hiệu ứng giống như trương nở. Mặt khác, bằng cách kiểm soát mức độ phản ứng, siloxan hoặc siloxan được thể bằng nhóm chức hữu cơ D cũng bị thủy phân trong "micelle" để tạo ra mạng liên kết silic-oxy, mà mạng này trở thành "khung xương" trong "micelle", ngăn vấn đề là hạt lưỡng tính mất tác dụng vì hạt bị vỡ trong quá trình trộn và ứng dụng sau đó và các phân tử kỵ nước được tạo nang trong sự tràn hạt.

Thành phần hữu cơ E là một trong số hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của nhiều hơn một axit béo mạch dài no hoặc không no hoặc este của axit béo F và phức nhôm G của axit béo mạch dài no hoặc không no.

Axit béo mạch dài no hoặc không no hoặc este axit béo F là một trong số hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của nhiều hơn một trong số các axit béo mạch dài no hoặc không no hoặc este của axit béo có cấu trúc theo công thức sau (5),



(5)

trong đó nhóm chức R_{13} là nhóm chức hydrocacbon có 5 đến 21 nguyên tử cacbon, và R_{14} là H hoặc alkyl no có 1 đến 22 nguyên tử cacbon.

Phức nhôm G của axit béo mạch dài béo no hoặc không no là một trong số hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của nhiều hơn một trong các phức nhôm có công thức $\text{Al}(\text{R}_{15}\text{COO})_3$ hoặc $\text{Al}(\text{OH})(\text{R}_{16}\text{COO})_2$, trong đó mỗi R_{15} và R_{16} một cách độc lập là nhóm chức hydrocacbon no hoặc không no có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon.

Các nhóm chức R_{13} , R_{15} và R_{16} nêu trên cũng là các nguồn kỵ nước (để kiểm soát tính thấm nước của vật liệu gốc xi măng, cần đảm bảo đủ độ dài mạch cacbon); và R_{14} được sử dụng để điều chỉnh tốc độ giải phóng của thành phần kỵ nước trong axit béo chuỗi dài no hoặc không no hoặc este axit béo F, và độ dài của R_{14} càng dài thì việc giải phóng chất béo chuỗi dài càng chậm.

Thành phần hữu cơ E được giải phóng trong môi trường kiềm mạnh của vật liệu gốc xi măng và dần dần tạo ra axit béo chuỗi dài no hoặc không no trực tiếp hoặc bằng cách thủy phân, và axit béo chuỗi dài no hoặc không no được gắn vào, trong các lỗ, lên bề mặt của vật liệu gốc xi măng bởi sự kết tủa phức tạp của Ca^{2+} , v.v., do đó bề mặt phân tách có lỗ của vật liệu gốc xi măng trở nên kỵ nước, do đó làm suy yếu khả năng thấm nước. Hơn nữa, thành phần Al cũng có lợi cho việc hình thành cấu trúc Al_2O_3 phân lớp nano, và cấu trúc này cũng có tác dụng đáng kể trong việc lấp đầy các lỗ của vật liệu gốc xi măng và nén chặt vữa, mà có thể làm giảm hiệu quả tính thấm của các thành phần có hại chẳng hạn như các ion clorua.

Tổng khối lượng các chất phản ứng hiệu dụng ($\text{A} + \text{B} + \text{C} + \text{D} + \text{E}$) trong hệ thống phản ứng chiếm không quá 30% tổng khối lượng của hệ thống phản ứng; monome có thể polyme hóa A chiếm 5-20% tổng khối lượng của các chất phản ứng hiệu dụng; tổng khối lượng của B và D chiếm 20-75% tổng khối lượng của các chất phản ứng hiệu dụng ($\text{A} + \text{B} + \text{C} + \text{D} + \text{E}$), và khối lượng của B chiếm 5-10% tổng khối lượng của B và D; tổng khối lượng của C và E chiếm 20-75% tổng khối lượng của các chất phản ứng hiệu dụng ($\text{A} + \text{B} + \text{C} + \text{D} + \text{E}$), khối lượng của C chiếm 20- 80% tổng khối lượng của C và E ($\text{C} + \text{E}$); tỷ lệ F trên G trong thành phần hữu cơ E là tùy ý; lượng nước sử dụng ở bước (1) chiếm 50-90% tổng lượng nước tiêu thụ của phản ứng.

Như đã đề cập ở trên, A là nguồn tạo tính ưa nước và ổn định bề mặt của hạt, nếu hàm lượng của nó quá thấp, hạt sẽ kết tụ, còn nếu hàm lượng của nó quá cao, polyme ban đầu "micelle" sẽ khó hình thành do tính ưa nước quá mức làm ảnh hưởng đến quá trình điều chế hạt; B là mầu chốt để nối A với bề mặt hạt, vì vậy hàm lượng của nó phải vừa phải; D là nguồn chính của mạng liên kết silic-oxy trong hạt nano, vì vậy hàm lượng của nó không được quá thấp; C là nhóm chức kỵ nước cần thiết tham gia vào quá trình hình thành "micelle" hoặc "hạt latex" trong phản ứng trùng hợp ban đầu, do đó hàm lượng của nó không được quá thấp.

Để đáp ứng yêu cầu về độ ổn định trong quá trình điều chế hạt polyme, liều lượng của các thành phần (A, C và D) được bổ sung vào trong các mẻ trong các bước điều chế cũng cần được xác định như sau:

Nếu monome có thể polyme hóa A có công thức (1) được chấp nhận, thì tất cả monome có thể polyme hóa A cần được thêm vào cùng một lúc trong bước phản ứng điều chế (1); nếu monome có thể polyme hóa A của công thức (2) được sử dụng, thì mẻ thứ nhất của monome có thể polyme hóa A được thêm vào trong bước (1) chiếm 0 đến 10% tổng số monome có thể polyme hóa A theo khối lượng và mẻ thứ hai còn lại của monome có thể polyme hóa A cần được bổ sung đồng đều từng giọt trong bước (2).

Siloxan có thể polyme hóa không gốc C có các nhóm chức hydrocacbon kỵ nước được bổ sung vào hệ thống phản ứng trong ba mẻ, mẻ siloxan C thứ nhất được bổ sung vào trong bước phản ứng điều chế (1) chiếm 5 đến 25% tổng khối lượng của siloxan C, để tăng thời gian hình thành "micelle" và "hạt latex" trong phản ứng polyme hóa và thúc đẩy quá trình điều chế hạt, và tỷ lệ của mẻ thứ hai còn lại được bổ sung vào trong bước phản ứng điều chế (2) và mẻ thứ ba còn lại được bổ sung vào trong bước phản ứng điều chế (3) là tùy ý.

Siloxan hoặc siloxan được thế nhóm chức hữu cơ D được bổ sung vào hệ thống phản ứng theo hai mẻ; mẻ siloxan hoặc siloxan được thế nhóm chức hữu cơ D thứ nhất được bổ sung vào trong bước phản ứng điều chế (1) chiếm 0 đến 30% tổng khối lượng của D, và mẻ D thứ hai còn lại được bổ sung từng giọt một cách đồng đều trong bước phản ứng điều chế (2). Nếu liều lượng siloxan D trong bước (1) quá cao, dễ tạo thành các hạt silica lớn hơn gây đông tụ trước khi hình thành hạt latex.

Kiểm soát độ pH của hệ thống phản ứng không cao hơn 10 là để ức chế axit béo mạch dài béo no hoặc không no F và phức nhôm G khỏi quá trình ion hóa hoặc thủy

phân. Nếu F và G phản ứng và tạo ra muối axit béo (muối natri, kali hoặc canxi, v.v.) trong phản ứng điều chế, muối axit béo dễ tạo ra các mixen tự phát, phá hủy các vị trí xảy ra phản ứng polyme hóa và thủy phân; và các mixen không ổn định, có khả năng gây ra hiện tượng gel hóa không ổn định của hệ phản ứng. Mặt khác, độ pH quá thấp sẽ khiến siloxan bị thủy phân quá nhanh, đồng thời lực đẩy tĩnh điện của hạt nano bị phá hủy và không thành công.

Để kiểm soát quá trình thủy phân của tất cả các siloxan, nhiệt độ phản ứng không được quá cao. Mức độ thủy phân cao sẽ làm cho hàm lượng mạng lưới liên kết silic-oxy trong hạt nano cao hơn; do đó, một mặt, thời gian giải phóng thành phần kỵ nước bị chậm lại, mặt khác, hầu hết các siloxan mạch dài kỵ nước sẽ được liên kết cộng hóa trị với hạt nano và do đó hầu như không được giải phóng ngay cả sau khi bổ sung vào vật liệu gốc xi măng, điều này bất lợi cho việc giảm khả năng thấm nước của vật liệu gốc xi măng.

Thời gian phản ứng được thiết lập trong phương pháp điều chế là để điều chỉnh mức độ thủy phân của C và D. Khi mức độ thủy phân cao, hàm lượng của phần hình thành mạng lưới liên kết silic-oxy cao hơn và các thành phần có thể được giải phóng tự do trong giai đoạn sau sẽ giảm tương ứng, nhưng độ bền cấu trúc của bản thân hạt được tăng lên tương ứng. Nói chung, khi nhiệt độ phản ứng cao, thời gian phản ứng có thể được rút ngắn tương ứng, và khi nhiệt độ phản ứng thấp, thời gian phản ứng có thể tăng lên tương ứng. Người có hiểu biết trong lĩnh vực này có thể điều chỉnh nhiệt độ phản ứng theo các yêu cầu về hiệu suất ứng dụng của hạt.

Chất khơi mào được sử dụng trong phương pháp điều chế được bộc lộ trong sáng chế là hệ thống chất khơi mào thông thường được sử dụng bởi những người có hiểu biết trong lĩnh vực này. Chất khơi mào là chất khơi mào nhiệt hoặc chất khơi mào oxy hóa khử và chỉ cần thỏa mãn các điều kiện sau: chất khơi mào có thể bắt đầu phản ứng polyme hóa thành công ở độ pH và nhiệt độ phản ứng tương ứng, chất khơi mào được phân hủy đủ trong quá trình phản ứng để ngăn chặn sự thay đổi sau khi kết thúc phản ứng từ việc ảnh hưởng đến độ ổn định lưu trữ của sự phân tán trong nước của hạt nano.

Liều lượng của chất khơi mào được tính như sau: nếu là chất khơi mào nhiệt, khối lượng của chất khơi mào là 0,4 đến 4% tổng khối lượng của monome có thể polyme hóa A và siloxan có thể polyme hóa B; nếu nó là chất khơi mào oxy hóa khử, khối lượng của chất oxy hóa và khối lượng của chất khử lần lượt là 0,1 đến 4% tổng khối lượng của

monome có thể polyme hóa A và siloxan có thể polyme hóa B.

Chất khơi mào nhiệt bao gồm azobisisobutyrazolin hydroclorit (VA044), azobisisobutylphosphoni hydroclorit (V50), benzoyl peroxit, azobisisobutyronitrit (AIBN); chất khơi mào oxy hóa khử bao gồm chất oxy hóa và chất khử, trong đó chất oxy hóa bao gồm hydro peroxit, amoni persulfat và kali persulfat, và chất khử bao gồm axit ascorbic, natri hydro sunfit và rongalit.

Ứng dụng của hạt nano lai đa chức năng lưỡng tính theo sáng chế như sau: trong trường hợp điều chế vật liệu gốc xi măng, hạt lai vô cơ-hữu cơ được thêm trực tiếp tại một thời điểm và được trộn trong quá trình trộn; liều lượng thích hợp của hạt nano lai là 0,1 đến 0,5% tổng khối lượng của vật liệu xi măng. Với liều lượng này, khả năng chống thấm được cải thiện đáng kể. Ngoài ra, việc bổ sung thêm nhiều hạt sẽ cải thiện khả năng chống thấm, nhưng chi phí tăng lên rõ ràng hơn và hiệu quả kinh tế tương đối thấp. Thuật ngữ “liều lượng” như được sử dụng trong sáng chế đề cập đến tỷ lệ giữa khối lượng của hạt trong sự phân tán trong nước được tổng hợp cuối cùng theo sáng chế với khối lượng của vật liệu xi măng trong vật liệu gốc xi măng.

Khi hạt lai amphiphilic theo sáng chế được sử dụng để điều chỉnh vật liệu gốc xi măng, liều lượng cao hơn dẫn đến sự cải thiện rõ ràng về khả năng chống thấm và tính chất cơ học của vật liệu gốc xi măng. Liều lượng (bwoc%) được tính theo tỷ lệ so với tổng khối lượng của vật liệu xi măng. Khi dùng liều lượng 0,4bwoc%, độ hút nước trong 7 ngày của bê tông giảm 45-80%, hệ số khuếch tán Cl⁻ của bê tông trong 28 ngày giảm 60 đến 82%, thông lượng điện trong 28 ngày của bê tông giảm 45 đến 70%, và cường độ nén 28 ngày của bê tông tăng 5 đến 17%.

So với công nghệ hoặc vật liệu thông thường, hạt nano lưỡng tính được đề xuất theo sáng chế có thể giải quyết các vấn đề sau một cách có mục tiêu, do đó cải thiện hoàn toàn khả năng chống thấm và các tính chất cơ học của chính vật liệu gốc xi măng:

(1) Giảm tính thấm nước: khi hạt nano lưỡng tính có độ ổn định lưu trữ tốt được bổ sung vào vật liệu gốc xi măng, các chuỗi dài ưa nước cho phép các hạt phân tán đồng đều và ổn định trong vữa của vật liệu gốc xi măng; sau khi các nhóm ưa nước trên bề mặt của nó bị tách ra do quá trình thủy phân kiềm, bề mặt hạt trở nên kỵ nước, và các nhóm chức kỵ nước sẽ bao phủ bề mặt của vật liệu gốc xi măng bằng phản ứng hydrat hóa; mặt khác, với sự hòa tan hydrat hóa và vỡ ra của silic oxit, các thành phần kỵ nước có trong mạng lưới liên kết silic-oxy của hạt nano sẽ được giải phóng dần ra

khỏi các hạt; silan kỵ nước, axit béo, este axit béo, phức nhôm của axit béo được chuyển dần thành các thành phần kỵ nước trong môi trường kiềm hoặc trực tiếp được phát triển hoặc tạo phức và hấp phụ tại bề mặt phân cách có lỗ với độ bám dính mạnh; hơn nữa, trong trường hợp chỉ sử dụng chất chống thấm nước hữu cơ kỵ nước (axit béo, silan kỵ nước), chất chống thấm nước có thể mất hiệu quả hoặc bị giảm các đặc tính vì những lý do khác nhau khiến chất chống thấm nước được nhúng bởi các sản phẩm hydrat hóa vì nó khó phân tán (kết tụ) đồng đều và bám chặt nhanh vào bề mặt của các hạt xi măng khi bắt đầu phản ứng và chất chống thấm nước khó hòa tan và do đó nổi; tuy nhiên, việc sử dụng hạt nano lưỡng tính có thể tránh được những vấn đề này. Tất cả các yếu tố này làm cho các thành phần kỵ nước hoạt động hoàn toàn trên các lỗ bên trong của vật liệu gốc xi măng, làm giảm đáng kể khả năng thấm nước của vật liệu gốc xi măng.

(2) Giảm tính thấm của các chất khác như ion clorua: mạng lưới liên kết silic-oxy và mạng lưới liên kết nhôm-oxy sẽ phản ứng với vật liệu gốc xi măng, tiêu thụ canxi hydroxit phiến để tạo thành các sản phẩm hydrat hóa mịn hơn như CSH và thúc đẩy sự hình thành CSH mật độ cao; hơn nữa, hiệu quả lấp đầy của các hạt nano phân tán ổn định còn làm giảm các khoảng trống liên kết trong vật liệu, cấu trúc lỗ được tinh chế đủ để giảm tính thấm của các chất gây hại; so với vật liệu gốc xi măng sử dụng nano silic oxit thông thường, vật liệu gốc xi măng sử dụng hạt nano lai được điều chế theo sáng chế có các sản phẩm hydrat hóa bên trong và bề mặt phân tách được hydrophob hóa, giảm thêm khả năng các hạt có hại ăn mòn vật liệu gốc xi măng thông qua sự thâm nhập ẩm, và do đó khả năng chống thấm của nó được cải thiện rõ ràng hơn.

(3) Không có tác dụng phụ hoặc cải thiện nhẹ về tính chất cơ học: hạt được điều chế theo sáng chế có cải thiện ưu việt về khả năng chống thấm của vật liệu gốc xi măng, có thể làm giảm hiệu quả liều lượng của chính hạt và làm giảm các tác dụng phụ của các thành phần kỵ nước trên quá trình hydrat hóa; do sự giải phóng dần dần các thành phần kỵ nước, cả hợp chất axit béo (tạo phức với liên kết cộng hóa trị của Al hoặc tạo phức với Ca) và các phân tử silice kỵ nước (liên kết cộng hóa trị) có thể tương tác mạnh mẽ với các sản phẩm hydrat hóa của xi măng ở mức độ đồng đều hơn, do đó tạo thành cấu trúc hóa học tổng thể với toàn bộ bê tông xi măng, tránh nguy cơ các hợp chất axit béo và các chất tương tự dễ dàng di chuyển trong vữa và bê tông và do đó làm hỏng cấu trúc lớp xen kẽ hoặc nguy cơ các kết tụ gel xà phòng hóa được hình thành và trở thành

các khuyết tật bên trong của vật liệu gốc xi măng và do đó làm giảm độ bền của nó; hơn nữa, các oxit Si-Al tham gia vào phản ứng hydrat hóa và nén chặt vữa của vật liệu gốc xi măng, điều này có lợi cho việc cải thiện các tính chất cơ học của nó.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig. 1 là hình ảnh thể hiện sự phân bố hướng tâm của hạt lai được điều chế trong ví dụ 3 được đo bằng sự tán xạ ánh sáng động.

Mô tả chi tiết sáng chế

Để hiểu rõ hơn về sáng chế, nội dung của sáng chế sẽ được làm rõ hơn bên dưới với việc tham chiếu đến các phương án, nhưng nội dung của sáng chế không giới hạn ở các phương án sau.

Các đơn vị được sử dụng dưới đây là tất cả các phần theo khối lượng và tất cả các hợp chất được sử dụng là sản phẩm tổng hợp hoặc sản phẩm thương mại đã được báo cáo.

Monome có thể polyme hóa A có công thức (2) là chất phản ứng có sẵn hoặc sản phẩm thương mại (Sigma-Aldrich, Meryer (Shanghai) Chemical Technology Co., Ltd., Huntsman, v.v.) hoặc được tổng hợp theo tài liệu tham khảo và được điều chế từ axit metacrylic, axit acrylic và polyete bằng cách este hóa hoặc amid hóa (ví dụ, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011, 50, 59), sử dụng chất ngưng tụ cho phản ứng ngưng tụ khử nước, ví dụ, sử dụng chất ngưng tụ N, N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) để ngưng tụ với sự có mặt của chất xúc tác 4-dimethylaminopyridine (DMAP) hoặc sử dụng chất khử nước như toluen hoặc xyclohexan để khử nước azeotropic khi có mặt axit mạnh hoạt động như chất xúc tác.

A2 là chất phản ứng, và A4 và A5 là nguyên liệu thô thường được sử dụng để sản xuất chất khử nước sinh hoạt và đều có bán trên thị trường.

Các siloxan B, C và D đều từ chất phản ứng bán sẵn hoặc các sản phẩm công nghiệp (Meryer (Shanghai) Chemical Technology Co., Bailingwei Reagent and Sigma-Aldrich). Nguồn của phức nhôm G được tổng hợp theo tài liệu tham khảo (J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1053 - 1054) hoặc chất phản ứng thương mại.

Ngoài ra, nói chung, trong điều kiện hàm lượng chất rắn cao, phản ứng điều chế hạt lai khó xảy ra, ví dụ dễ xảy ra sự kết tụ do tốc độ phản ứng quá cao làm mất tính ổn định (xảy ra hiện tượng kết tụ hạt); do đó, nó có thể được kiểm soát dễ dàng hơn các

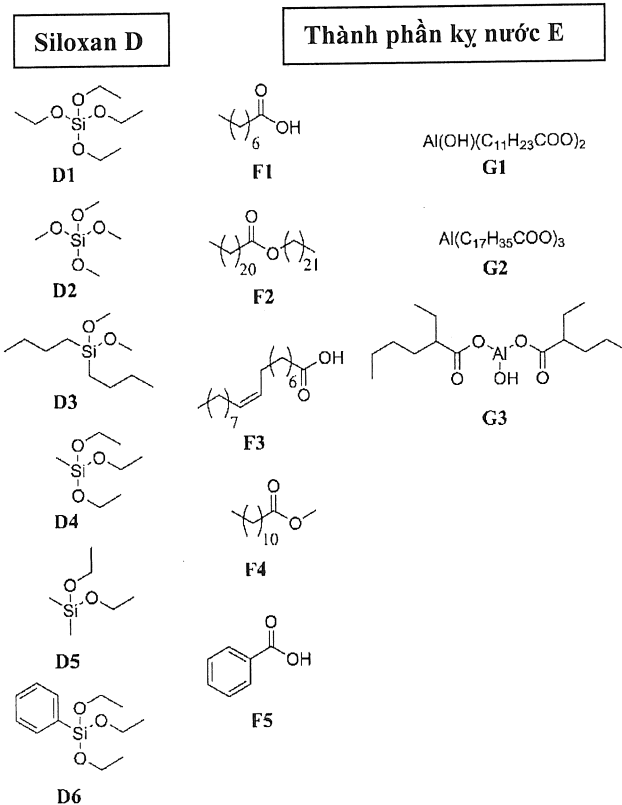
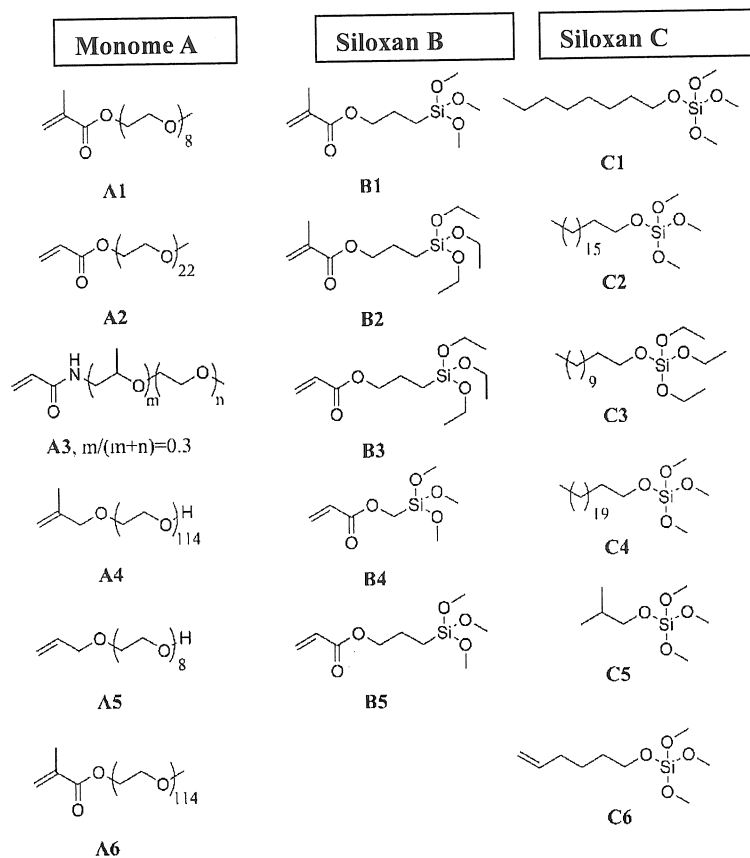
mẫu có hàm lượng chất rắn thấp. Các phương án sau đây đề cập đến việc điều chế các mẫu có hàm lượng chất rắn tương đối cao (tổng khối lượng của A, B, C, D và E bằng 10-30% tổng khối lượng của hệ phản ứng) được mô tả và so sánh.

Bảng 1. Tên của các hợp chất được sử dụng theo các phương án

A1	Polyetylen glycol monometyl ete metacrylat, $b = 8$
A2	Polyetylen glycol monometyl ete acrylat, $b=22$
A3	N-poly(etylen oxit-propylen oxit) monometyl ete acrylamit, $a+b=42$, $a/(a+b)=0.3$
A4	Metyl allyl polyglycol ete, $b=114$
A5	Allyl polyglycol ete, $b=8$
A6	Polyetylen glycol monometyl ete metacrylat, $b=114$
B1	Metacryloxypropyltrimetoxysilan
B2	Metacryloxypropyltriethoxysilan
B3	Acryloyloxypropyltriethoxysilan
B4	Acryloyloxymetyltrimetoxysilan
B5	Acryloyloxypropyltrimetoxysilan
C1	N-octyltrimetoxysilan
C2	N-octadecyltrimetoxysilan
C3	N-dodecyltriethoxysilan
C4	N-docosyltrimetoxysilan
C5	Isobutyl trimetoxysilan
C6	5-hexenyltrimetoxysilan
D1	Tetraethoxysilan
D2	Tetramethoxysilan
D3	Di-n-butyl dimetoxysilan
D4	Metyltriethoxysilan

D5	Dimetyldietoxysilan
D6	Phenyltriethoxysilan
F1	axit N-hexylic
F2	Tetradecyl didodecanoat
F3	axit oleic
F4	Metyl laurat
F5	axit Benzoic
G1	Nhôm hydroxylaurat
G2	Nhôm stearat
G3	Nhôm 2-ethylhexanoat

Công thức cấu tạo tên gọi của các hợp chất trong bảng 1 như sau:



(1) Điều chế một phần monome có thể polyme hóa A

(1) A1 (polyetylen glycol monometyl ete metacrylat, $b = 8$), được điều chế từ axit metacrylic và polyetylen glycol monometyl ete (với trọng lượng phân tử trung bình số là 350, MPEG350, từ Sigma-Aldrich):

Axit metacrylic (9,03 g, 0,105 mol) và polyetylen glycol monometyl ete (với trọng lượng phân tử trung bình số là 350) (35 g, 0,1 mol) được hòa tan trong 500 mL CHCl_3 và DMAP (122 mg, 1 mmol) là sau đó thêm vào đó; thêm từng giọt dung dịch DCC (22,67 g, 0,11 mol) được hòa tan trong CHCl_3 (200 mL) ở nhiệt độ phòng, và 2 giờ sau, kết tủa trắng xuất hiện trong hệ phản ứng; tiếp tục khuấy dung dịch trong 2 giờ, sau đó lọc và chưng cất dưới áp suất giảm; chất lỏng thu được được hòa tan với CHCl_3 , sau đó kết tủa với dietyl ete, và sau đó ly tâm để thu chất lỏng thấp hơn; chất lỏng thu được cho kết tủa CHCl_3 /dietyl ete hai lần, sản phẩm cuối cùng được làm khô chân không thu được monome A1 với hiệu suất 91%.

(2) A3 (N-poly (etylen oxit-propylen oxit) monometyl ete acrylamit, $a + b = 42$, $a/(a + b) = 0,3$), được điều chế bằng phản ứng của axit acrylic và amino poly (etylen oxit-propylen oxit) monometyl ete (với trọng lượng phân tử trung bình số là 2000, $m/n = 7/3$, $m + n = 42$, từ Huntsman):

Axit acrylic (7,56 g, 0,105 mol) và amino poly (etylen oxit-propylen oxit) monometyl ete (với trọng lượng phân tử trung bình số là 2000) (200 g, 0,1 mol) được hòa tan trong 1000 mL CHCl_3 và DMAP (0,122 g, 1 mmol) sau đó được thêm vào đó; thêm từng giọt dung dịch DCC (22,67 g, 0,11 mol) hòa tan trong CHCl_3 (200 mL) ở nhiệt độ phòng, và 4 giờ sau, kết tủa trắng xuất hiện trong hệ phản ứng; tiếp tục khuấy dung dịch trong 6 giờ, sau đó lọc và chưng cất dưới áp suất giảm; chất rắn thu được được hòa tan bằng CHCl_3 , sau đó kết tủa với dietyl ete, sau đó lọc; chất rắn thu được sau đó cho kết tủa CHCl_3 /dietyl ete hai lần, sản phẩm cuối cùng được làm khô chân không thu được monome A3 với hiệu suất 80%.

(3) A6 (polyetylen glycol monometyl ete metacrylat, $b = 114$), được điều chế bằng phản ứng của axit metacrylic và polyetylen glycol monometyl ete (với trọng lượng phân tử trung bình số là 5000, từ Sigma-Aldrich):

Axit metacrylic (9,03 g, 0,105 mol) và polyetylen glycol monometyl ete (với trọng lượng phân tử trung bình số là 5000) (500 g, 0,1 mol) được hòa tan trong 2000 mL CHCl_3 và DMAP (122 mg, 1 mmol) là sau đó thêm vào đó; thêm từng giọt dung dịch DCC (22,67 g, 0,11 mol) được hòa tan trong CHCl_3 (200 mL) ở nhiệt độ phòng, và 12 giờ sau, kết tủa trắng xuất hiện trong hệ phản ứng; tiếp tục khuấy dung dịch trong 12 giờ, sau đó lọc và chưng cất dưới áp suất giảm; chất lỏng thu được được hòa tan bằng CHCl_3 , và sau đó kết tủa với dietyl ete; chất rắn thu được cho kết tủa CHCl_3 /dietyl ete

hai lần, sản phẩm cuối cùng được làm khô chân không thu được monome A6 với hiệu suất 73%.

(2) Điều chế phân tán hạt nano lai

Ví dụ 1

(1) 0,75 phần A1, 0,375 phần C1 và 200 phần nước được thêm vào bình phản ứng. Tiến hành khuấy để trộn đều dung dịch, độ pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh về 2 bằng axit sunfuric loãng, N_2 được đưa vào trong dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O_2 , và nhiệt độ của hệ phản ứng được điều chỉnh đến $5^\circ C$.

(2) Thêm 0,56 phần H_2O_2 30% vào dung dịch ngay lập tức, và sau khi khuấy trong 5 phút, dung dịch nước của axit ascorbic (được điều chế bằng cách hòa tan 0,437 phần axit ascorbic trong 49 phần nước) được thêm từng giọt vào đó, và dung dịch hỗn hợp bao gồm 11,25 phần siloxan có thể polyme hóa B1, 101,25 phần siloxan hữu cơ D1 và 7,125 phần C1 và dung dịch nước của monome có thể polyme hóa A1 (được điều chế bằng cách hòa tan 6,75 phần monome có thể polyme hóa A1 trong 100 phần nước) cũng được thêm từng giọt một cách đồng nhất để phản ứng trong 2 giờ.

(3) Thêm 22,5 phần F1 vào, khuấy hệ phản ứng trong 1 giờ, sau đó đưa hệ phản ứng về nhiệt độ phòng và điều chỉnh độ pH của chất phân tán đến 7 bằng dung dịch natri hydroxit để thu được độ phân tán P1 của hạt nano lai.

Ví dụ 2

(1) 0,5 phần A2, 2,25 phần C1 và 300 phần nước được cho vào bình phản ứng. Tiến hành khuấy để trộn đều dung dịch, N_2 được đưa vào trong dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O_2 , độ pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh về 4 bằng axit sunfuric loãng, và nhiệt độ của hệ phản ứng được điều chỉnh đến $5^\circ C$.

(2) Thêm 0,22 phần H_2O_2 30% vào dung dịch ngay lập tức, và sau khi khuấy trong 5 phút, dung dịch nước rongalit (được điều chế bằng cách hòa tan 0,1 phần rongalit trong 49,695 phần nước) được thêm từng giọt vào đó, và dung dịch hỗn hợp bao gồm 0,5 phần siloxan có thể polyme hóa B2, 9,5 phần siloxan hữu cơ D6 và 6 phần C1 và dung dịch nước của monome có thể polyme hóa A2 (được điều chế bằng cách hòa tan 4,5 phần monome có thể polyme hóa A2 trong 100 phần nước) cũng thêm từng giọt đồng nhất để phản ứng trong 4 giờ.

(3) 6,75 phần C1, 10 phần F1 và 10 phần G1 được thêm vào, hệ phản ứng được

khuấy trong 1 giờ và sau đó đưa trở lại nhiệt độ phòng, và pH của chất phân tán được điều chỉnh đến 7 bằng dung dịch natri hydroxit để thu được độ phân tán P2 của hạt nano lai.

Ví dụ 3

(1) 30 phần A3, 3,75 phần C2 và 250 phần nước được thêm vào bình phản ứng. Tiến hành khuấy để trộn đều dung dịch, độ pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh đến 10 bằng dung dịch natri hydroxit, N₂ được đưa vào dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O₂, và nhiệt độ của hệ phản ứng được tăng lên 6°C.

(2) Dung dịch nước của amoni persulfat (được điều chế bằng cách hòa tan 0,72 phần amoni persulfat trong 49,28 phần nước) và dung dịch nước của natri hydro sunfit (được điều chế bằng cách hòa tan 0,72 phần natri hydro sunfit trong 49,28 phần nước) được thêm từng giọt đồng thời và ngay lập tức, và dung dịch hỗn hợp bao gồm 6 phần siloxan có thể polyme hóa B3, 69 phần siloxan hữu cơ D2 và 6 phần C2 cũng được thêm đồng nhất từng giọt để phản ứng trong 3 giờ.

(3) 5,25 phần C2, 6 phần F3 và 24 phần G2 được thêm vào, hệ phản ứng được khuấy trong 1 giờ và sau đó đưa trở lại nhiệt độ phòng, và độ pH của chất phân tán được điều chỉnh đến 7 để thu được chất phân tán P3 của hạt nano lai.

Tham chiếu đến Fig. 1 đối với kết quả thử nghiệm cỡ hạt của mẻ mẫu này, bán kính trung bình tương ứng là (159 ± 116) nm, và PDI là 0,527; thiết bị thử nghiệm được sử dụng là ALV/CGS-3, góc tới là 90°, bước sóng laser là 620nm, và bán kính trung bình tương ứng là (159 ± 116) nm và PDI là 0,527.

Ví dụ 4

(1) 0,5 phần A4, 1,6 phần C3 và 250 phần nước được thêm vào bình phản ứng, tiến hành khuấy đều để trộn đều dung dịch, pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh đến 9 bằng dung dịch natri hydroxit, N₂ được đưa vào dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O₂, và nhiệt độ của hệ phản ứng được tăng lên 40°C.

(2) ngay lập tức thêm dung dịch nước VA044 (được điều chế bằng cách hòa tan 0,25 phần VA044 trong 49,75 phần nước) vào dung dịch hỗn hợp, và dung dịch hỗn hợp bao gồm 7,5 phần B4, 67,5 phần D5 và 8 phần C3 và dung dịch nước A4 (được điều chế bằng cách hòa tan 4,5 phần A4 trong 100 phần nước) cũng được thêm đồng nhất từng giọt để phản ứng trong 6 giờ.

(3) 6,4 phần C3 và 4 phần G1 được thêm vào, hệ phản ứng được khuấy trong 3 giờ và sau đó đưa trở lại nhiệt độ phòng, và độ pH của chất phân tán được điều chỉnh đến 7 để thu được độ phân tán P4 của hạt nano lai.

Ví dụ 5

(1) 15 phần A4, 1,12 phần C3, 15,98 phần D3 và 300 phần nước được cho vào bình phản ứng, khuấy đều để trộn đều dung dịch, độ pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh đến 9 bằng dung dịch natri hydroxit, N₂ được đưa vào dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O₂, và nhiệt độ của hệ phản ứng được tăng lên 60°C.

(2) Ngay lập tức thêm dung dịch nước V50 (được điều chế bằng cách hòa tan 0,21 phần V50 trong 49,79 phần nước) vào dung dịch hỗn hợp, dung dịch hỗn hợp bao gồm 6 phần B4, 90,52 phần D5 và 10,13 phần C3 cũng được thêm từng giọt một cách đồng nhất để phản ứng trong 4 giờ.

(3) 7,5 phần F4 và 3,75 phần G3 được thêm vào cùng một lúc, hệ phản ứng được khuấy trong 2 giờ và sau đó đưa trở lại nhiệt độ phòng, và pH của chất phân tán được điều chỉnh đến 7 để thu được hệ phân tán P5 của hạt nano lai.

Ví dụ 6

(1) 1,5 phần A6, 1,5 phần C5, 15,19 phần D4 và 200 phần nước được cho vào bình phản ứng, khuấy đều để trộn đều dung dịch, độ pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh về 4 bằng sulfuric axit, N₂ được đưa vào dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O₂, và nhiệt độ của hệ phản ứng được điều chỉnh đến 10°C.

(2) Thêm 0,2 phần H₂O₂ 30% vào dung dịch ngay lập tức, và sau khi khuấy trong 5 phút, dung dịch nước của axit ascorbic (được điều chế bằng cách hòa tan 0,156 phần axit ascorbic trong 49,644 phần nước) được thêm từng giọt vào đó, và dung dịch hỗn hợp bao gồm 11,25 phần B1, 86,06 phần D4 và 4,5 phần C5 và dung dịch nước của A6 (được điều chế bằng cách hòa tan 28,5 phần A6 trong 100 phần nước) cũng được thêm vào từng giọt đồng nhất để phản ứng trong 2 giờ.

(3) Thêm 1,5 phần F2 cùng một lúc, hệ phản ứng được khuấy trong 0,5 giờ và sau đó đưa trở lại nhiệt độ phòng, và độ pH của chất phân tán được điều chỉnh đến 7 để thu được hệ phân tán P6 của hạt nano lai.

Ví dụ 7

(1) Thêm 0,75 phần A1, 11,25 phần C4, 4,28 phần D4 và 200 phần nước vào bình

phản ứng, khuấy đều để trộn đều dung dịch, độ pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh đến 9 bằng dung dịch natri hydroxit, N₂ được đưa vào dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O₂, và nhiệt độ của hệ phản ứng được điều chỉnh đến 70°C.

(2) Dung dịch nước của amoni persulfat (được điều chế bằng cách hòa tan 0,18 phần amoni persulfat trong 49,82 phần nước) được thêm vào dung dịch hỗn hợp tại cùng một lúc, và dung dịch hỗn hợp bao gồm 1,5 phần B3 và 24,22 phần D4 và dung dịch nước của A1 (được điều chế bằng cách hòa tan 6,75 phần A1 trong 100 phần nước) cũng được thêm từng giọt đồng nhất vào để phản ứng trong 6 giờ.

(3) 33,75 phần C4, 30 phần F4 và 37,5 phần G1 được thêm vào cùng một lúc, hệ phản ứng được khuấy trong 2 giờ và sau đó đưa trở lại nhiệt độ phòng, và độ pH của hệ phân tán được điều chỉnh đến 7 để thu được hệ phân tán P7 của hạt nano lai.

Ví dụ 8

(1) 1,5 phần A2, 0,9 phần C3, 15,19 phần D3 và 200 phần nước được thêm vào bình phản ứng, tiến hành khuấy để trộn đều dung dịch, pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh đến 9 bằng dung dịch natri hydroxit, N₂ được đưa vào dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O₂, và nhiệt độ của hệ phản ứng được điều chỉnh đến 45°C.

(2) Ngay lập tức thêm dung dịch nước VA044 (được điều chế bằng cách hòa tan 0,525 phần VA044 trong 49,475 phần nước) vào dung dịch hỗn hợp, và dung dịch hỗn hợp bao gồm 11,25 phần B4, 86,06 phần D3 và 5,4 phần C3 và dung dịch nước của A2 (được điều chế bằng cách hòa tan 13,5 phần A2 trong 100 phần nước) cũng được thêm từng giọt đồng nhất vào để phản ứng trong 6 giờ.

(3) Thêm 11,7 phần C3 và 4,5 phần F2 vào cùng một lúc, hệ phản ứng được khuấy trong 1 giờ và sau đó đưa trở lại nhiệt độ phòng, và độ pH của chất phân tán được điều chỉnh đến 7 để thu được hệ phân tán P8 của hạt nano lai.

Ví dụ 9

(1) 30 phần A3, 1,8 phần C5, 8,55 phần D5 và 300 phần nước được cho vào bình phản ứng, khuấy đều để trộn đều dung dịch, độ pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh thành 2 bằng sulfuric axit, N₂ được đưa vào dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O₂, và nhiệt độ của hệ thống phản ứng được điều chỉnh đến 25°C.

(2) Ngay lập tức thêm 0,31 phần H₂O₂ 30% vào dung dịch, và sau khi khuấy trong 5 phút, dung dịch nước của axit ascorbic (được điều chế bằng cách hòa tan 0,24 phần

axit ascorbic trong 49,45 phần nước) được thêm từng giọt vào đó, và dung dịch hỗn hợp bao gồm 1,5 phần B2, 19,95 phần D5 và 16,2 phần C5 cũng được thêm từng giọt đồng nhất vào để phản ứng trong 1 giờ.

(3) 60 phần F2 và 12 phần G2 được thêm vào cùng một lúc, hệ phản ứng được khuấy trong 3 giờ và sau đó đưa trở lại nhiệt độ phòng, và độ pH của hệ phân tán được điều chỉnh đến 7 để thu được độ phân tán P9 của hạt nano lai.

Ví dụ 10

(1) Cho 2,25 phần C1, 3,6 phần D1 và 325 phần nước vào bình phản ứng, khuấy đều để trộn đều dung dịch, độ pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh bằng axit sunfuric về 4, N₂ là được đưa vào dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O₂ và nhiệt độ của hệ thống phản ứng được điều chỉnh đến 70°C.

(2) Thêm từng giọt 0,136 phần AIBN ngay lập tức, và dung dịch hỗn hợp bao gồm 3 phần B2, 8,4 phần D1 và 4,5 phần C1 và dung dịch nước A4 (được điều chế bằng cách hòa tan 3,75 phần A4 trong 99,864 phần nước) cũng được thêm đồng nhất từng giọt để phản ứng trong 4 giờ.

(3) 38,25 phần C1 và 11,25 phần G3 được thêm vào cùng một lúc, hệ phản ứng được khuấy trong 3 giờ và sau đó đưa trở về nhiệt độ phòng, và độ pH của chất phân tán được điều chỉnh đến 7 để thu được độ phân tán P10 của hạt nano lai.

Ví dụ 11

(1) 15 phần A5, 9,38 phần C6, 17,1 phần D6 và 250 phần nước được cho vào bình phản ứng, khuấy đều để trộn đều dung dịch, độ pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh thành 2 bằng sulfuric axit, N₂ được đưa vào dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O₂, và nhiệt độ của hệ thống phản ứng được điều chỉnh đến 55°C.

(2) Dung dịch nước của amoni persulfat (được điều chế bằng cách hòa tan 0,18 phần amoni persulfat trong 49,82 phần nước) và dung dịch nước của natri hidro sunfit (được điều chế bằng cách hòa tan 0,36 phần natri hydro sunfit trong 49,64 phần nước) được thêm từng giọt một cách đồng nhất và riêng biệt, và dung dịch hỗn hợp bao gồm 3 phần B5, 39,9 phần D6 và 18,75 phần C6 cũng được thêm từng giọt một cách đồng nhất để phản ứng trong 3 giờ.

(3) 9,37 phần C6, 7,5 phần F5 và 30 phần G2 được thêm vào cùng một lúc, hệ phản ứng được khuấy trong 2 giờ và sau đó đưa trở lại nhiệt độ phòng, và pH của chất

phân tán được điều chỉnh đến 7 để thu được hệ phân tán P11 của hạt nano lai.

Ví dụ 12

(1) 2 phần A6, 0,5 phần C2, 16,8 phần D2 và 200 phần nước được cho vào bình phản ứng, tiến hành khuấy để trộn đều dung dịch, độ pH của dung dịch hỗn hợp được điều chỉnh thành 2 bằng sulfuric axit, N_2 được đưa vào dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O_2 , và nhiệt độ của hệ thống phản ứng được điều chỉnh đến $10^\circ C$.

(2) Ngay lập tức thêm 0,24 phần H_2O_2 30% vào dung dịch, và sau khi khuấy trong 5 phút, dung dịch nước của axit ascorbic (được điều chế bằng cách hòa tan 0,123 phần axit ascorbic trong 49,637 phần nước) được thêm từng giọt vào đó, và dung dịch hỗn hợp bao gồm 4 phần B1, 39,2 phần D2 và 8 phần C2 và dung dịch nước của A6 (được điều chế bằng cách hòa tan 18 phần A6 trong 100 phần nước) cũng được thêm vào từng giọt để phản ứng trong 3 giờ.

(3) 1,5 phần C2, 5 phần F5 và 5 phần G3 được thêm vào cùng một lúc, hệ phản ứng được khuấy trong 2 giờ và sau đó đưa trở lại nhiệt độ phòng, và độ pH của hệ phân tán được điều chỉnh đến 7 để thu được hệ phân tán P12 của hạt nano lai.

3. So sánh hiệu quả

Các thử nghiệm ứng dụng bê tông chủ yếu sẽ được mô tả dưới đây để minh họa hiệu quả sử dụng của hạt nano lai lưỡng tính của sáng chế hiện tại. Các thử nghiệm cơ học của bê tông được thực hiện với việc tham chiếu GB/T50080-2002 và GB/T50081-2002, các thử nghiệm tính thấm ion clorua và thông lượng điện được thực hiện với việc tham chiếu GB/T50082-2009, và độ hút nước của bê tông được thực hiện với việc tham chiếu đến BS1881-122-83. Độ sụt của bê tông được điều chỉnh thành (20 ± 1) cm bằng cách sử dụng chất giảm nước polycarboxylat hiệu suất cao PCA-I® do Jiangsu Subote New Material Co., Ltd. sản xuất, và hàm lượng không khí của nó được điều chỉnh thành $(2,5 \pm 0,3)\%$.

Các vật liệu được sử dụng bao gồm: Xi măng Jiangnan Xiaoyetian (P · II · 52,5), tro bay loại II, cát sông với mô đun độ mịn 2,6 và sỏi cấp phối liên tục 5-25mm.

Tỷ lệ cấp phối của bê tông được thể hiện trong bảng 2. Các kết quả thử nghiệm bê tông được thể hiện trong bảng 3. Ngoài trừ tuổi được đánh dấu, tất cả các kết quả thử nghiệm đều là kết quả thử nghiệm của các khối thử nghiệm trong 28 ngày, và độ hút nước là độ tăng trọng lượng của các khối thử nghiệm được ngâm trong 0,5 giờ. Mẫu

chuẩn là bê tông không bổ sung hệ phân tán hạt lai và P1-P12 là mẫu bê tông có liều lượng hiệu quả của hạt lai là 0,4% so với tổng khối lượng của vật liệu xi măng. Stearat kẽm là bê tông với liều lượng canxi stearat là 1% so với tổng khối lượng của vật liệu xi măng; mẫu đối chứng 1 là bê tông có thêm stearat kẽm và silic oxit sol, và liều lượng hiệu quả của stearat kẽm và silica sol tương đương với 0,4% tổng khối lượng của vật liệu xi măng; mẫu đối chứng 2 là hạt nano có cấu trúc vỏ lõi được điều chế theo phương án của bằng sáng chế CN103922638B, và liều lượng của nó là 0,4% tổng khối lượng của vật liệu xi măng.

Tất cả các hệ phân tán hạt nano lai lưỡng tính theo các phương án của sáng chế có thể duy trì độ ổn định tốt mà không đông tụ khi được trộn với dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bão hòa.

Bảng 2. Tỷ lệ trộn bê tông

Xi măng	Tro bay	Quặng mịn	Cát	Đá	Nước
193	83	147	750	1067	147

Bảng 3. Tính chất của bê tông tươi và các đặc tính lớn ở các tuổi khác nhau

	Cường độ nén (MPa)	Thông lượng điện (C)	Hệ số khuếch tán Cl^- ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	Độ hút nước (%) ở các độ tuổi khác nhau	
				7 ngày	28 ngày
Mẫu chuẩn	58,6	925,3	7,0	2,01	1,65
P1	64,8	478,5	2,0	0,96	0,80
P2	62,0	305,0	2,4	0,57	0,43
P3	64,5	462,1	2,3	0,85	0,69
P4	68,0	370,6	1,2	0,81	0,69
P5	65,2	241,6	1,5	0,56	0,43
P6	66,1	498,3	2,1	1,04	0,86

P7	61,6	295,7	2,2	0,48	0,43
P8	65,5	334,6	1,3	0,62	0,51
P9	61,8	452,9	2,8	0,78	0,64
P10	64,1	335,2	2,0	0,71	0,59
P11	63,1	350,2	1,9	0,66	0,53
P12	65,7	453,7	2,0	0,97	0,80
Stearat kẽm	44,5	666,2	6,0	0,96	0,73
Mẫu đối chứng 1	54,8	518,2	2,9	1,11	0,94
Mẫu đối chứng 2	59,3	592,2	3,2	1,19	0,99

Có thể rút ra kết luận sau từ dữ liệu trong bảng:

(1) So với mẫu chuẩn bê tông, cường độ nén trong 28 ngày của mẫu bê tông được pha với các hạt nano lai lưỡng tính theo sáng chế được tăng lên một chút ở các mức độ khác nhau từ 58,6 MPa đến 61,6-68,0 MPa, với mức tăng cường độ 5-16,2%; thông lượng điện trong 28 ngày của các mẫu bê tông giảm từ 925,3C xuống 241,6-478,5C, với mức giảm 46-74%; ngoài ra, hệ số khuếch tán Cl^- 28 ngày của các mẫu bê tông giảm đáng kể từ $7,0 \times 10^{-12} m^2/s$ xuống $1,2-2,8 \times 10^{-12} m^2/s$, giảm 59-83%; độ hấp thụ nước trong 7 ngày và độ hấp thụ nước 28 ngày của các mẫu bê tông cũng lần lượt giảm 51-76% và 50-78% ở các mức độ khác nhau.

(2) Trong trường hợp sử dụng liều lượng cao (1,0% tổng khối lượng của vật liệu xi măng) stearat (ở đây so với stearat kẽm), tác dụng làm giảm độ hấp thụ nước của nó hơi yếu hơn so với hạt lai, nhưng nó cũng có thể làm giảm đáng kể độ hút nước từ 52-56%, tuy nhiên, cường độ nén của bê tông giảm 24% và nó không cho thấy tác dụng đáng kể trong việc cải thiện hệ số khuếch tán Cl^- ; do đó, hiệu suất của nó rõ ràng là kém hơn so với hạt lai lưỡng tính.

(3) Mẫu đối chứng 1 thể hiện hiệu suất ứng dụng trong trường hợp thêm stearat và silica sol vào bê tông riêng biệt. Khi liều lượng stearat và silica sol đều là 0,4% tổng

khối lượng của vật liệu xi măng, mặc dù cường độ nén 28 ngày của bê tông bị yếu đi một chút, thông lượng điện, hệ số khuếch tán Cl^- và độ hấp thụ nước 7 ngày và 28 ngày của bê tông có thể giảm, nhưng không tốt bằng hạt nano lai lưỡng tính.

Quan trọng hơn, rất khó để trộn stearat và silica sol và chúng phải được thêm vào một cách riêng biệt, điều này rõ ràng làm tăng độ khó của ứng dụng; ngoài ra, silic oxit sol sẽ đông tụ trong dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bão hòa và mất tính ổn định. Ngược lại, tất cả các hệ phân tán hạt lai lưỡng tính đều duy trì độ ổn định tốt khi trộn với dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bão hòa, không đông tụ, do đó có hiệu suất ứng dụng cao hơn.

(4) Mẫu đối chứng 2 giải quyết vấn đề về độ ổn định của hạt bằng cách sử dụng hạt có cấu trúc lõi-vỏ, nhưng hiệu suất của nó trong việc cải thiện thông lượng điện 28 ngày, hệ số khuếch tán Cl^- và khả năng hấp thụ nước của bê tông rõ ràng là kém hơn của hạt lai lưỡng tính.

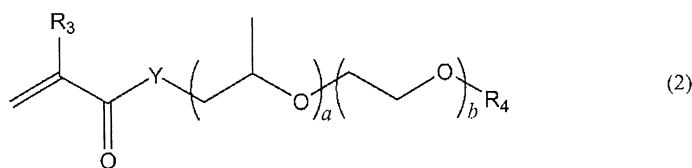
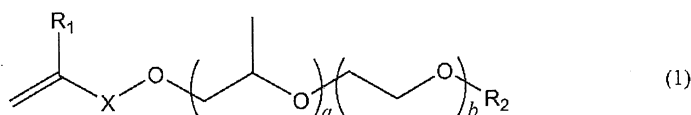
YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hạt nano lai đa chức năng lưỡng tính có polyme hữu cơ ưa nước có thể tách rời với chuỗi dài hòa tan trong nước và nhóm chức hydrocacbon dài kỵ nước được gắn trên bề mặt, trong đó phần thân của hạt nano là silic oxit hoặc silic đioxit được thể nhóm chức hữu cơ hoặc mạng liên kết silic-oxy được thể nhóm chức hữu cơ, và hạt nano chứa siloxan hữu cơ tự do với các nhóm chức hydrocacbon dài kỵ nước và axit béo hoặc este axit béo hoặc phức nhôm axit béo với các nhóm chức hydrocacbon dài kỵ nước;

hạt nano có đường kính trung bình không quá 1000 nm;

hạt nano được điều chế từ monome có thể polyme hóa A, siloxan có thể polyme hóa B, siloxan có thể polyme hóa không gốc C có các nhóm chức hydrocacbon kỵ nước, siloxan D và thành phần hữu cơ E bằng phản ứng thủy phân polyme hóa, trong đó A, B, C, D và E là các chất phản ứng hiệu dụng; trong đó monome có thể polyme hóa A có liên kết đôi ở một đầu để tham gia vào phản ứng polyme hóa gốc, và cũng có mạch dài hòa tan trong nước ở đầu kia; thành phần hữu cơ E là một trong số hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của nhiều hơn một axit béo mạch dài no hoặc không no hoặc este của axit béo F và phức nhôm G của axit béo mạch dài béo no hoặc không no,

monome có thể polyme hóa A là một trong số hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của nhiều hơn một trong các cấu trúc được thể hiện theo công thức (1) và công thức (2) sau đây,



trong đó mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 một cách độc lập là H hoặc CH_3 , X là $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, hoặc alkyl no có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, và Y là $-\text{NH}-$ hoặc $-\text{O}-$; a và b lần lượt là cho số mol cộng trung bình của etoxy và isopropoxy trong chuỗi bên, giá trị $(a + b)$ nằm trong khoảng từ 8 đến 114 (bao gồm 8 và 114) và giá trị $a/(a + b)$ không quá 1/3;

siloxan có thể polyme hóa B là bất kỳ một trong số hoặc hỗn hợp của nhiều hơn một

trong số metacryloxypropyltrimetoxysilan (MAPTMS), metacryloxypropyltriethoxysilan (MAPTES), metacryloxymethyltriethoxysilan (AAPTES), acryloyloxymethyltrimetoxysilan (AAMTMS), và acryloxypropyltrimetoxysilan (AAPTMS);

siloxan có thể polyme hóa không gốc C có nhóm chức hydrocacbon kỵ nước là một trong số hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của nhiều hơn một trong số các siloxan có cấu trúc theo công thức sau (3),



trong đó R₅ là nhóm chức hydrocacbon có 4 đến 22 nguyên tử cacbon, mỗi R₆, R₇ và R₈ một cách độc lập là alkyl no có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon và R₅ là nguồn kỵ nước của hạt, cần đảm bảo đủ chiều dài chuỗi cacbon;

siloxan D là một trong số hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của nhiều hơn một trong số các siloxan có cấu trúc theo công thức chung sau (4),



trong đó mỗi R₉ và R₁₀ một cách độc lập là alkyl no có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon hoặc alkoxy no có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, và mỗi R₁₁ và R₁₂ một cách độc lập là alkyl no có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon;

axit béo mạch dài no hoặc không no hoặc este của axit béo F là một hoặc nhiều hơn bất kỳ một trong số các axit béo mạch dài no hoặc không no hoặc các este của axit béo có cấu trúc theo công thức sau (5),



trong đó nhóm chức R₁₃ là nhóm chức hydrocacbon có 5 đến 21 nguyên tử cacbon, và R₁₄ là H hoặc alkyl no có từ 1 đến 22 nguyên tử cacbon;

phức nhôm G của axit béo mạch dài béo no hoặc không no là một trong số hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của nhiều hơn một trong các phức nhôm có công thức $\text{Al}(\text{R}_{15}\text{COO})_3$ hoặc $\text{Al}(\text{OH})(\text{R}_{16}\text{COO})_2$, trong đó mỗi R_{15} và R_{16} một cách độc lập là nhóm chức hydrocacbon no hoặc không no có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon;

monome có thể polyme hóa A chiếm 5-20% tổng khối lượng của các chất phản ứng hiệu dụng; tổng khối lượng của B và D chiếm 20-75% tổng khối lượng của các chất phản ứng hiệu dụng ($A + B + C + D + E$), và khối lượng của B chiếm 5-10% tổng khối lượng của B và D; tổng khối lượng của C và E chiếm 20-75% tổng khối lượng của các chất phản ứng hiệu dụng ($A + B + C + D + E$), và khối lượng của C chiếm 20- 80% tổng khối lượng của C và E ($C + E$); tỷ lệ của F so với G trong thành phần hữu cơ E là tùy ý.

2. Phương pháp điều chế hạt nano lai đa chức năng lưỡng tính theo điểm 1 bao gồm các bước sau:

(1) thêm nước, mẻ thứ nhất của monome có thể polyme hóa A, mẻ thứ nhất của siloxan có thể polyme hóa không gốc C có các nhóm chức hydrocacbon kỵ nước, và mẻ thứ nhất của siloxan hoặc siloxan được thế nhóm chức hữu cơ D vào bình phản ứng, khuấy để trộn hoàn toàn, điều chỉnh độ pH của dung dịch hỗn hợp đến 2-10, đưa N_2 vào dung dịch hỗn hợp để loại bỏ O_2 , và điều chỉnh nhiệt độ của hệ phản ứng đến 0-70°C;

(2) thêm ngay lập tức dung dịch nước của chất khơi mào vào dung dịch hỗn hợp đã điều chế ở bước (1) hoặc thêm riêng chất khơi mào và nước để bắt đầu quá trình polyme hóa và cũng thêm từng giọt một cách đồng nhất siloxan có thể polyme hóa B, mẻ thứ hai của siloxan hoặc siloxan được thế nhóm chức hữu cơ D, mẻ thứ hai của siloxan có thể polyme hóa không gốc C có các nhóm chức hydrocacbon kỵ nước, và mẻ thứ hai của monome có thể polyme hóa A, và phản ứng trong 1-6 giờ; và

(3) thêm mẻ thứ ba của siloxan có thể polyme hóa không gốc C có nhóm chức kỵ nước và thành phần hữu cơ E vào dung dịch hỗn hợp thu được sau phản ứng ở bước (2), tiếp tục khuấy trong 0,5-3 giờ, đưa hệ phản ứng về nhiệt độ phòng, và điều chỉnh độ pH của dung dịch hỗn hợp đến 7, nhờ đó thu được hệ phân tán của hạt nano lai đa chức năng lưỡng tính;

tổng khối lượng của các chất phản ứng hiệu dụng ($A + B + C + D + E$) trong hệ phản ứng chiếm không quá 30% tổng khối lượng của hệ phản ứng; lượng nước bổ sung

ở bước (1) chiếm 50-90% tổng lượng nước tiêu thụ của phản ứng;

nếu monome có thể polyme hóa A có công thức (1) được chấp nhận, thì tất cả monome có thể polyme hóa A cần được thêm vào cùng một lúc trong bước phản ứng điều chế (1); nếu monome có thể polyme hóa A có công thức (2) được sử dụng, thì mẻ thứ nhất của monome có thể polyme hóa A được thêm vào trong bước (1) chiếm 0-10% tổng số monome có thể polyme hóa A theo khối lượng, và mẻ thứ hai còn lại của monome có thể polyme hóa A cần được thêm từng giọt một cách đồng nhất trong bước (2);

siloxan có thể polyme hóa không gốc C có các nhóm chức hydrocacbon kỵ nước được thêm vào hệ phản ứng trong ba mẻ, mẻ thứ nhất của siloxan C được thêm vào trong bước phản ứng điều chế (1) chiếm 5-25% tổng khối lượng của siloxan C, và tỷ lệ của mẻ thứ hai còn lại được thêm vào trong bước phản ứng chuẩn bị (2) và mẻ thứ ba còn lại được thêm vào trong bước phản ứng chuẩn bị (3) là tùy ý;

siloxan hoặc siloxan được thế nhóm chức hữu cơ D được thêm vào hệ phản ứng theo hai mẻ; mẻ thứ nhất của siloxan hoặc siloxan được thế nhóm chức hữu cơ D được thêm vào trong bước phản ứng điều chế (1) chiếm 0-30% tổng khối lượng D, và mẻ thứ hai còn lại của D được thêm vào từng giọt một cách đồng nhất trong bước phản ứng điều chế (2).

3. Phương pháp điều chế hạt nano lai đa chức năng lưỡng tính theo điểm 2, trong đó chất khơi mào là chất khơi mào nhiệt hoặc chất khơi mào oxy hóa khử, và liều lượng của chất khơi mào được tính dựa trên phương pháp sau: nếu chất khơi mào là chất khơi mào nhiệt, khối lượng của chất khơi mào là 0,4 đến 4% tổng khối lượng của monome có thể polyme hóa A và siloxan có thể polyme hóa B; nếu chất khơi mào là chất khơi mào oxy hóa khử thì khối lượng của mỗi chất oxy hóa và chất khử là 0,1 đến 4% tổng khối lượng của monome có thể polyme hóa A và siloxan có thể polyme hóa B.

4. Phương pháp điều chế hạt nano lai đa chức năng lưỡng tính theo điểm 3, trong đó chất khơi mào nhiệt bao gồm azobisisobutyrazolin hydroclorua (VA044), azobisisobutylphosphoni hydroclorua (V50), benzoyl peroxit, azobisisobutyronitril (AIBN); và chất khơi mào oxy hóa khử bao gồm chất oxy hóa và chất khử, trong đó chất oxy hóa bao gồm hydro peroxit, amoni persulfat và kali persulfat, và chất khử bao gồm axit ascorbic, natri hydro sulfite và rongalit.

5. Phương pháp ứng dụng của hạt nano lai đa chức năng lưỡng tính theo điểm 1, trong đó trong trường hợp điều chế vật liệu gốc xi măng, hạt lai được thêm trực tiếp cùng lúc và trộn trong quy trình trộn, và liều lượng của hạt nano lai là 0,1 đến 0,5% tổng khối lượng của vật liệu xi măng.

1/1

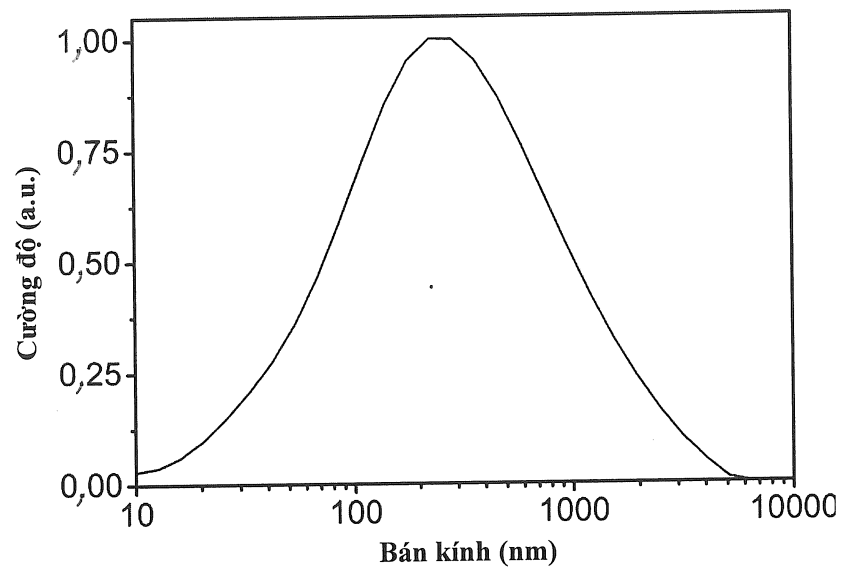


Fig. 1