

Nanotechnologia w budownictwie

Prof. dr hab. inż. Lech Czarnecki, Politechnika Warszawska,
Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa

1. Wprowadzenie

Zaproszenie do przygotowania artykułu pod powyższym tytułem przyjąłem jako zaszczytne wyróżnienie, ale równocześnie jako trudne zadanie. W 2006 roku opublikowałem w „Inżynierii i Budownictwie” artykuł „Nanotechnologia – wyzwaniem inżynierii materiałów budowlanych” [1]; publikacja ta została rozpowszechniona wśród uczestników Konferencji Krynica 2006. Uważałem wówczas, że 10 lat po przyznaniu Nagrody Nobla za sztandarowe osiągnięcie nanotechnologii – fulereny, właściwe jest sformułowanie pytania: czy nanotechnologia w odniesieniu do budownictwa może stać się szansą rozwoju dziedziny? Obecnie po upływie kolejnych pięciu lat uważam to pytanie za nadal otwarte. Dzieje się tak mimo, że w 2005 roku międzynarodowe grono 63 ekspertów sklasyfikowało [2] „budownictwo” na 8 pozycji beneficjentów (tab. 1) rozwoju nanotechnologii do 2015 roku. Dokument ten nadal jest przywoływany w publikacjach uzasadniających znaczenie nanotechnologii w budownictwie [3]. W ciągu ostatnich kilku lat nastąpiło wyraźne przesunięcie akcentów od *nanoscience* do *nanotechnology*. Wydaje się jednak, że nie dotyczy to budownictwa. Istnieje kilka przyczyn takiego stanu rzeczy [4, 5]:

- odmienność budownictwa, które raczej adaptuje rozwiązania z innych dziedzin; w większym stopniu wykorzystuje koncepcje z innych obszarów niż samo ich dostarcza. Częściowo wynika to ze specyfiki obiektu budowlanego, który jest bardzo złożony, o długim okresie użytkowania i jest wytwarzany w pojedynczych egzemplarzach. Różni to zasadniczo obiekty budowlane od wyrobów mikroelektroniki czy przemysłu samochodowego;
- wielkie rozproszenie firm budowlanych. Budownictwo w Europie dostarcza co prawda około 10% produktu krajowego brutto (około 1000 bilionów euro), ale ponad 95% pracowników jest zatrudnionych w firmach liczących mniej niż 10 osób. W tej sytuacji, bez pomocy państwa bardzo trudno jest zgromadzić stosowną wiedzę i środki dla wprowadzania *nano*;
- wysoki koszt nanotechnologii (długi okres zwrotu) w zestawieniu ze stosunkowo niewielką stopą zysku i w konsekwencji niewielkimi środkami na badania i rozwój, ale także:
- brak przekonującej i całościowej wizji wykorzystania skutków wprowadzenia *nano* w budownictwie,

- brak odpowiednio przygotowanych specjalistów,
- brak wiedzy i konserwatyzm; obawy o wpływie *nano* na trwałość obiektów, zdrowie wykonawców i użytkowników oraz na środowisko.

W tej sytuacji postęp w tym obszarze w wielkim stopniu zależy od dostępu do informacji i efektywnego przekazywania wiedzy.

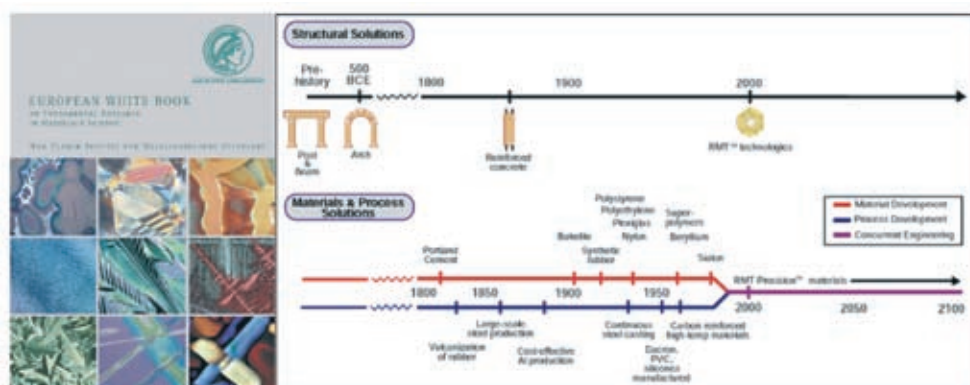
Tabela 1. Lista rankingowa beneficjentów rozwoju nanotechnologii [1, 2]

Pozycja	Obszar
1	Energia: wytwarzanie, przetwarzanie, magazynowanie
2	Rolnictwo
3	Uzdatnianie wody
4	Diagnostyka medyczna
5	Farmacja
6	Przemysł spożywczy
7	Ochrona czystości powietrza
8	Budownictwo
9	Monitorowanie zdrowia pacjenta
10	Wykrywanie ognisk chorobotwórczych

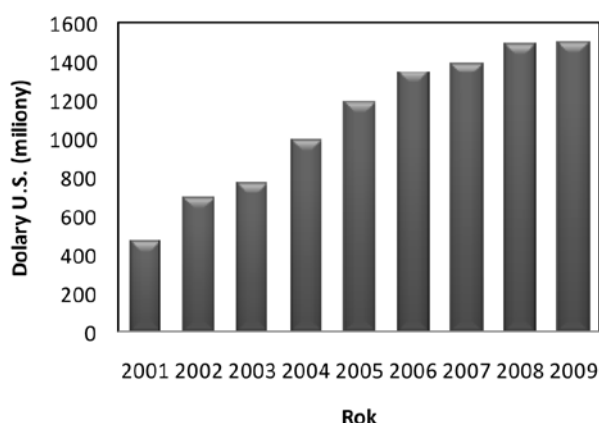
W 2009 roku ukazała się pod akronimem GENNESYS – Biała Europejska Księga *Grand European Initiative on Nanoscience and Nanotechnology* [6] wydana staraniem Instytutu Maxa Plancka. Celem wydawnictwa było:

- przedstawienie europejskiego stanu wiedzy i techniki w obszarze *nano*,
- identyfikacja potrzeb, możliwości i priorytetów, aby rozwiązać palące problemy w Europie i na świecie,
- sformułowanie podstawowych wyzwań naukowych, potrzeb społecznych i potencjału przemysłowego w zakresie *nano*,
- zdefiniowanie rekomendacji dla przyszłych badań, technologii i strategii rozwoju,
- wskazanie najbardziej obiecujących obszarów badawczych,
- prognoza rezultatów pomocy w dużej skali dla naukowców zajmujących się nanomateriałami,
- skutki społeczne; koordynacja komunikacji pomiędzy badaczami, przemysłem, politykami i konsumentami,
- europejski program strategiczny.

Na prawie 500 stronach książki dużego formatu – *budownictwo* nie zostało wymienione ani razu. Nie pierwszy to raz „nauka w naukach inżynierskich” nie została doceniona (rys. 1) w europejskich programach badawczych (por. [7]). Podobna uwaga dotyczy stra-

**Rys. 1.**

Biała Księga Europejska o podstawowych badaniach materiałów; rozwój budownictwa na osi czasu [4]



Rys. 2. Fundusz National Nanotechnology Initiative w USA, w latach 2001–2009 [9]

tegiej krajowej opracowanej [14] pod auspicjami europejskiego NanoForum przez 14 polskich naukowców. Wśród 11 rozbudowanych postulatów (w tym wykreowania wieloletniego programu badawczego o warto-

Tabela 2. Wyniki poszukiwań – przeglądarka Google

Słowa kluczowe	Liczba odpowiedzi		2010/2006
	2006	2010	
Nanotechnology + construction	332	1220000	
Nanotechnology + concrete	553000	3580000	3675(!)
Nanotechnology	127000000	76900000	6,5(!)
Concrete	210000000	88200000	0,06(??)
Construction	240000000	434000000	0,4(?)

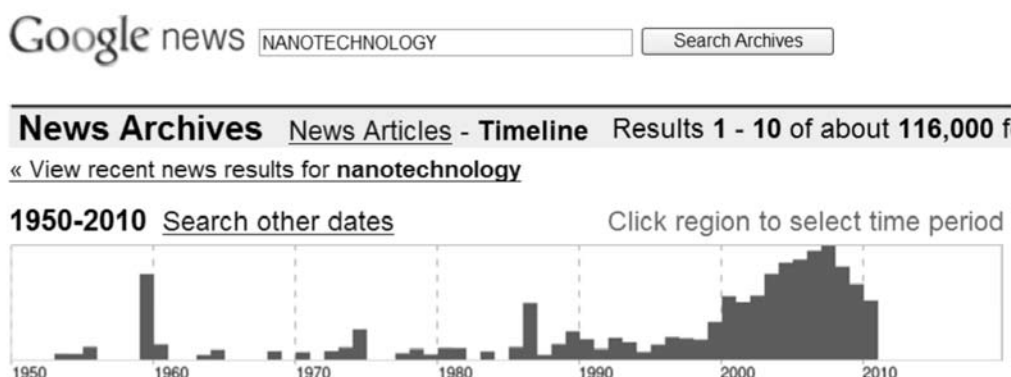
ści 100–120 mln USD), żaden nie jest zaadresowany do budownictwa. W tym kontekście podjęcie własnej inicjatywy „nanotechnologia w budownictwie” jawi się jako konieczność. Przemawia za tym również stale rosnący strumień funduszy kierowanych na badania w obszarze *nano*; w Europie ponad 2 biliony euro rocznie, a w USA – ostatnio 1,5 biliona \$ (rys. 2).

Zaangażowanie krajów rozwijających się: Indie (5 mln \$ rocznie), Brazylia (5 mln \$ rocznie), a także Płd. Afryka, Tajlandia, Filipiny, Chile i Argentyna [3] może wskazywać, że w niektórych obszarach kraje te zamierzają wyprzedzić uznanych liderów w technologii. Już obecnie Chiny zajmują trzecie miejsce po USA (prawie 1000 patentów rocznie) i Japonii w liczbie zgłaszanych patentów związanych z *nano* [10]. Takie między innymi przesłanki przyświecały przy pisaniu tego artykułu.

„Wiedza nie gwarantuje mądrych decyzji, ale jest mało prawdopodobne, że mądrość (życiowa) jest konsekwencją ignorancji” – to stwierdzenie Sir Harolda Kroto – współtwórcy fulerenów i laureata nagrody Nobla mogłoby stanowić motto tego opracowania.

2. W okienku przeglądarki Google

Interesująca jest zmiana obrazu internetowego (tab. 2) w okienku przeglądarki Google. W ciągu ostatnich kilku lat liczba odpowiedzi „nanotechnologia + construction” zwiększyła się tysiącrotnie, a „nanotechnologia + concrete” – wielokrotnie. Trudno wyjaśnić zmniejszenie zasobu informacji „nanotechnology”

**Rys. 3.**

Strumień informacji nanotechnologii w okresie 1950–2010 (wg Google Archives)

i „concrete” w stosunku do danych 2006 roku, być może wynika to ze znacznego skrócenia czasu poszukiwania odpowiedzi; obecnie to odpowiednio 0,07 i 0,10 sekundy. Rozkład strumienia informacji „nanotechnology” na osi czasu w latach 1950–2010 (rys. 3) pokazuje, że poza okresem bezpośrednio po słynnym odczycie R. Feynmana (1959 r.), istotny napływ informacji to ostatnie 10 lat.

3. Geneza i podstawowe pojęcia

Ocenę stopnia wdrożenia nanotechnologii w danej dziedzinie bardzo utrudnia jej rozmyta definicja. Pojęcie nanotechnologii jest znacznie mniej precyzyjnie sformułowane niż innych dyscyplin technicznych. W pewnym stopniu jest to odzwierciedleniem dramatycznej zmiany poglądów, jaka miała miejsce w ciągu ubiegłego stulecia [6]:

- **1900 r.** Ernest Mach – twórca zasad Macha: *atomy nie są postrzegane zmysłami, nigdy nie będą widoczne lub dotknięte, istnieją wyłącznie w naszej imaginacji*. E. Mach domagał się usunięcia z nauki pojęcia atomu, jako metafizycznego;
- **1950 r.** Richard Feynman, laureat nagrody Nobla, twórca *nanoscience*: *zasady fizyki nie przeczą możliwości fizycznego operowania atom – po – atomie*;
- **2000 r.** Richard Smalley, laureat nagrody Nobla, współodkrywca fulerenu: *nanotechnologia jest sztuką finezyjnego budowania: atom – po – atomie*.

Nanotechnologia w szerokim rozumieniu oznacza obszar nauki i technologii odnoszącej się do elementów o wymiarze poniżej 100 nm (100×10^{-9} m; w zagadnieniach budowlanych przyjmuje się również poniżej 200 nm [4]) i towarzyszących im nano-oddziaływań (zjawisk).

W tym znaczeniu nowość nanotechnologii budzi zdziwienie u chemików, gdyż reakcje chemiczne „od zawsze” były rozpatrywane na poziomie atomów i cząsteczek – na poziomie *nano*. Sprawia to wrażenie bliskie odczuciom Jourdaina z „Mieszczanina szlachcicem” Moliere’a po odkryciu, że mówi prozą. Istotna różnica polega na tym, że celem nanotechnologii nie jest powstanie nowego materiału – „w masie”

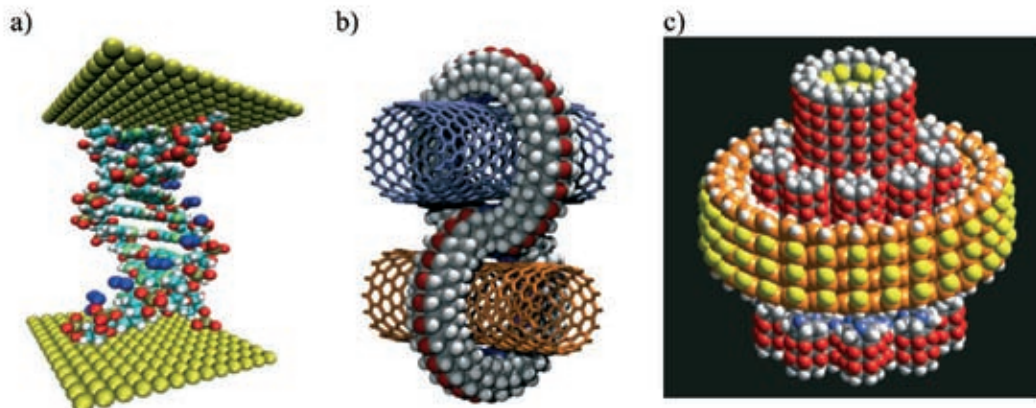
– w wyniku reakcji chemicznej, lecz zbudowanie w danym momencie pojedynczej syntetycznej cząsteczki skonstruowanej z poszczególnych atomów (*Man-made atomic structures*). Taki mechanistyczny sposób ujęcia stwarza dobre podstawy do współpracy różnych dyscyplin – „rozhermetyzuje” technologię chemiczną. Według określenia R. Feynmana jest to: „**fizyczna** metoda syntezy substancji chemicznej”. O stopniu niejednoznaczności w tej dziedzinie świadczy, że współodkrywca fulerenów H. Kroto określa swoją dziedzinę jako **chemia** fulerenów.

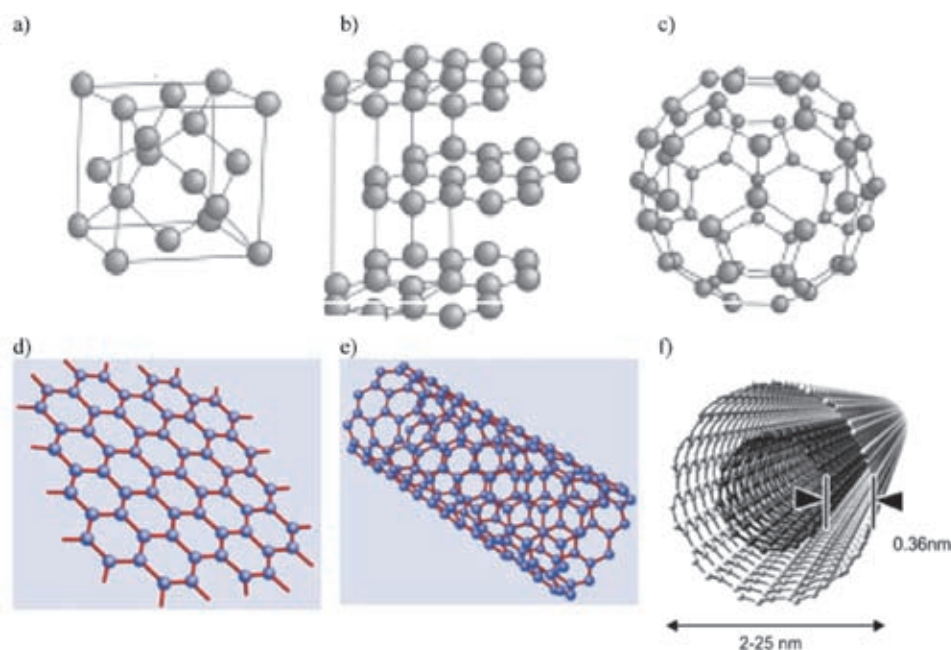
Coraz częściej ukazują się publikacje [4, 5], że nanotechnologia nie jest nową nauką, nie jest też nową technologią. Jest to raczej ekstrapolacja istniejącej od lat wiedzy i jej logiczna konsekwencja – badanie natury w najmniejszej możliwej skali. Nazwy nano-nauka i nano-technika są przykładem kariery semantycznego nieporozumienia. Wszak trudno byłoby nam zaakceptować na tej samej zasadzie *kilonaukę* albo *kilotechnologię*. Nie jest też specjalnie promujące dla nauki, jeśli występuje z przedrostkiem 10^{-9} – pomniejszającym tysiąc milionów razy! H. Kroto twierdzi, że „nanoscience and nanotechnology” to nowa nazwa chemii [11]. W nanotechnologii zaadresowanej do budownictwa można się dopatrywać renesansu chemii budowlanej [13]. W tym kontekście można przytoczyć jeden z wniosków zawartych w raporcie [4] europejskiego Nanoforum „Nanotechnology and Construction” o deficycie wiedzy z zakresu chemii materiałów budownictwa w wykształceniu inżynierów budownictwa.

W drugim znaczeniu – bliższym pierwotnemu – nanotechnologia oznacza projektowanie i wytwarzanie z dokładnością odpowiadającą poszczególnym atomom. Zjawiska i procesy zachodzące w tej skali mogą być analizowane, modelowane i symulowane – na razie przede wszystkim w przestrzeni wirtualnej. Wizja odległej perspektywy przedstawia sytuację *samozmontowanych obiektów budowlanych* – *self assembling buildings* (samoorganizacja). Materiały składowe zgromadzone razem „układają się” według projektu, tak jak proteiny (DNA) w żywych organizmach (rys. 4). Komplementarność kształtu odpowiednio

Rys. 4.

Modele symulacyjne obiektów samozmontowanych („samoorganizacja”) [tnc.edu.tw, foodzlife.com, congruous.org]



**Rys. 5.**

Odmiany alotropowe węgla: a – diament, b – grafit, c – węgiel C60, d – grafen, e – nanorurka o pojedynczej ścianie, SWCNT (ang. Single Wall Carbon Nano Tube), f – nanorurka wielowarstwowa, MWCNT (ang. Multi Wall Carbon Nano Tube) [1, 16, jnm.snmjournals.org]

zaprojektowanych cząsteczek wymusza agregację dla osiągnięcia minimum energetycznego. W chwili obecnej w odniesieniu do budownictwa należy to zaliczyć do wizji fantastycznych [4]. Znamienną nowością jest natomiast, że obecnie techniki mikroskopowe (mikroskop sił atomowych, AFM) umożliwiają obserwację na **nanopoziomie**. Tak więc możliwa jest nie tylko

z rozdziałów został zatytułowany „przemeblowanie atomów” (*Rearranging the atoms*) Pojęcie nanotechnologii zawdzięczamy tokijskiemu profesorowi Norio Toniguchi (1974), który wyraził przekonanie, że będzie to dominująca technologia XXI wieku. Od dawna było wiadomo, że zmiana uporządkowania atomów np. węgla pozwoli przeprowadzić grafit w diament.



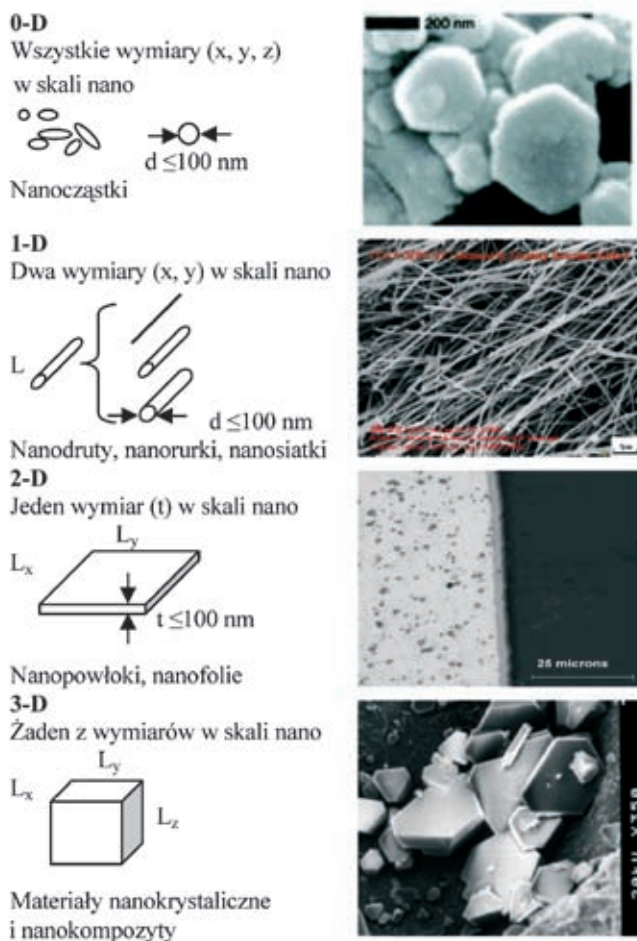
Rys. 6. Ilustracja „powinowactwa ducha” między „mikrokonstrukcją materiału” [16] – fuleren, C60 (M. Kroto, E. Smalley, R.F. Cure – Nobel 1996) a „makrokonstrukcją budowli” (R. Buckminster Fuller, Montreal, 1967)

wizualizacja, ale także bezpośrednia obserwacja. Początek nanotechnologii przypisuje się profetycznemu wystąpieniu noblisty Richarda Feynmana, podczas dorocznego spotkania Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego w Kalifornii (Caltech) 29 grudnia 1959 r., zatytułowanego „Jest wiele miejsca tam na dole” (*There is plenty of room at the bottom*) [8]. Wystąpienie zostało potraktowane jako zaproszenie do wykreowania nowego obszaru fizyki; z czasem jednym z głównych adresatów okazała się inżynieria materiałowa. R. Feynman nie użył określenia „nanotechnologia”, chociaż jeden

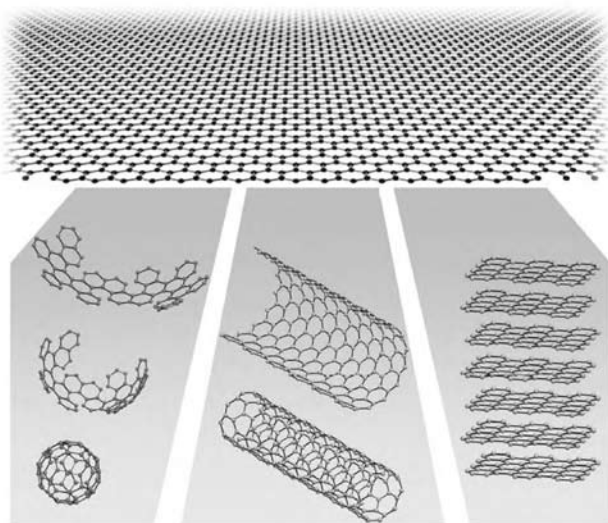
dezyjnej (Montreal, 1967). Oczywiście nie należy się spodziewać, że w dającym się przewidzieć czasie będą w ten sposób powstawać konstrukcje budowlane. Szczególnie obiecujące możliwości na przyszłość stwarzają nowe metody w technologii polimerów [15].

4. Nanocząstki, nanokompozyty; metody nanotechnologii

Nanokompozyty to takie materiały kompozytowe, w których budowie występują elementy (istotne w kon-



Rys. 7. Nanocząstki, klasyfikacja wymiarowa: 0-D, 1-D, 2-D, 3-D [20, 21, 22]



Rys. 8. Grafeny jako „kolebka” fulerenów [17]

tekście ich właściwości) o wymiarach poniżej 100 nm (w niektórych przypadkach 200 nm) [12]. Mogą one zawierać manometryczne cząstki/ziarna, włókna i siatki (rys. 7). W zależności od liczby wymiarów, które przekraczają nanoskalę – odpowiednio klasyfikuje

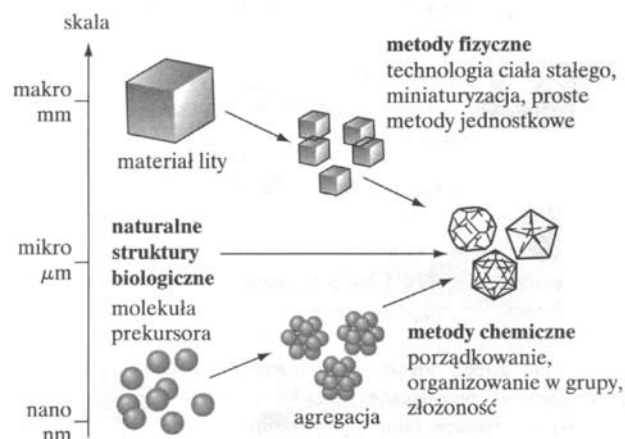
się nanocząstki i odpowiadające im nanokompozyty, jako: 0-D, 1-D, 2-D, 3-D (tab. 3). W 2004 roku K. S. Novoselov i A. K. Geim z Uniwersytetu Manchester, UK uzyskali, przez „złuszczenie” grafitu, sieci węglowe o jednoatomowej grubości (rys. 5d) – grafeny [16, 17]. Grafeny określane są jako kolebka wszystkich form alotropowych węgla. Mogą one występować w postaci pierwotnej siatki 2D, a także po „zapakowaniu” jako fuleren C_{60} – 0D, czy zrolowane jako nanorurki – 1D, oraz uwielowarstwione jako grafit (postać rodzima) – 3D (rys. 8; [17]).

Tabela 3. Klasy nanomateriałów i ich wymiarowość [9]

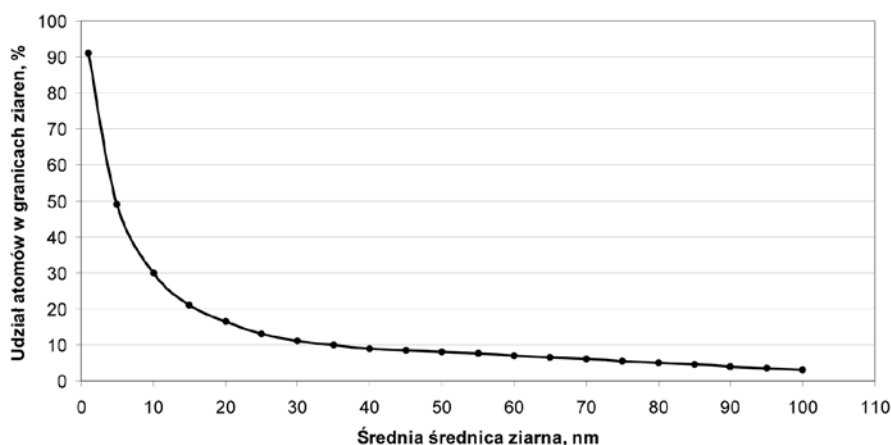
		Klasa		
		I Dyskretnie nanoobiekty	II Powierzchniowe materiały nano- funkcjonalne	III Makroskopowe materiały nano- konstrukcyjne
Wymiarowość	0-D Wszystkie 3 w skali nano	Nanocząstki (C_{60} , N-SiO ₂)	Folie nanokrystaliczne	Materiały nanokrystaliczne, Nanokompozyty
	1-D 2 wymiary w skali nano	Nanorurki, nanopręty (nanorurki węglowe)	Nanopłączenia	Kompozyty zbrojone nanorurkami
	2-D 1 wymiar w skali nano	Nanofolie, folie (folie szy- bowcowe)	Nanowarstwy powierzchniowe	Struktury wielowarstwowe

Nanocząstki zasadniczo mogą być otrzymane dwiema metodami (rys. 9):

- budowane od podstaw – „bottom up” – atom – po – atomie (proces ten może być kontynuowany, do osiągnięcia odpowiednich nanostruktur). Może się to odbywać metodami chemicznymi (np. polime-



Rys. 9. Schematyczne przedstawienie metod top-down i bottom-up i ich związku z procesami biologicznymi [20]



Rys. 10.
Udział atomów
w granicach ziaren
w funkcji ich średniej
średnicy [23]

ryzacja) lub metodami kontrolowanego osadzania i wzrostu, np. osadzania z fazy gazowej, osadzania elektronicznego lub koloidalnego;

- metody „top down” – rozdrabnianie istniejących materiałów.

Nanocząstki mogą być następnie wykorzystywane jako nanomodifikatory kompozytów. Nanocząstki odznaczają się dużym udziałem atomów powierzchniowych (rys. 10). Atomy powierzchniowe są wyjątkowe, gdyż wykazują [12]:

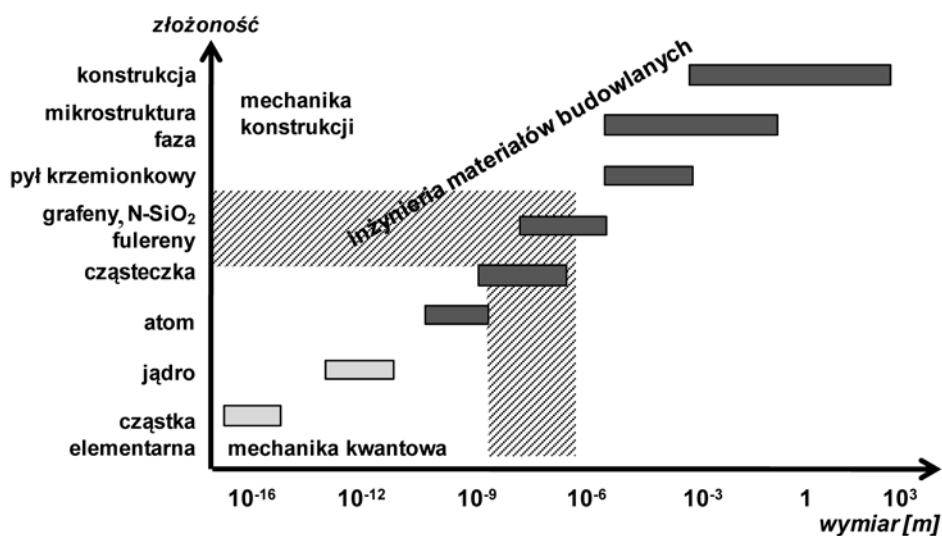
- większe powinowactwo do innych atomów,
- zmienione odległości międzyatomowe,
- zwiększoną objętość właściwą,
- gęstość stanów elektronowych,
- zmieniony rozkład spinów magnetycznych.

Decyduje to o istotnym zwiększeniu aktywności i reaktywności cząstek [19]. Wprowadzenie nanocząstek do kompozytów budowlanych oznacza przesunięcie zakresu badań inżynierii materiałów budowlanych na klasycznym wykresie „złożoność – wymiar” [24] o dwa rzędy wielkości w dół (rys. 11). Obszar zainteresowań inżynierii materiałów budowlanych będzie obejmował ponad 10 rzędów wielkości.

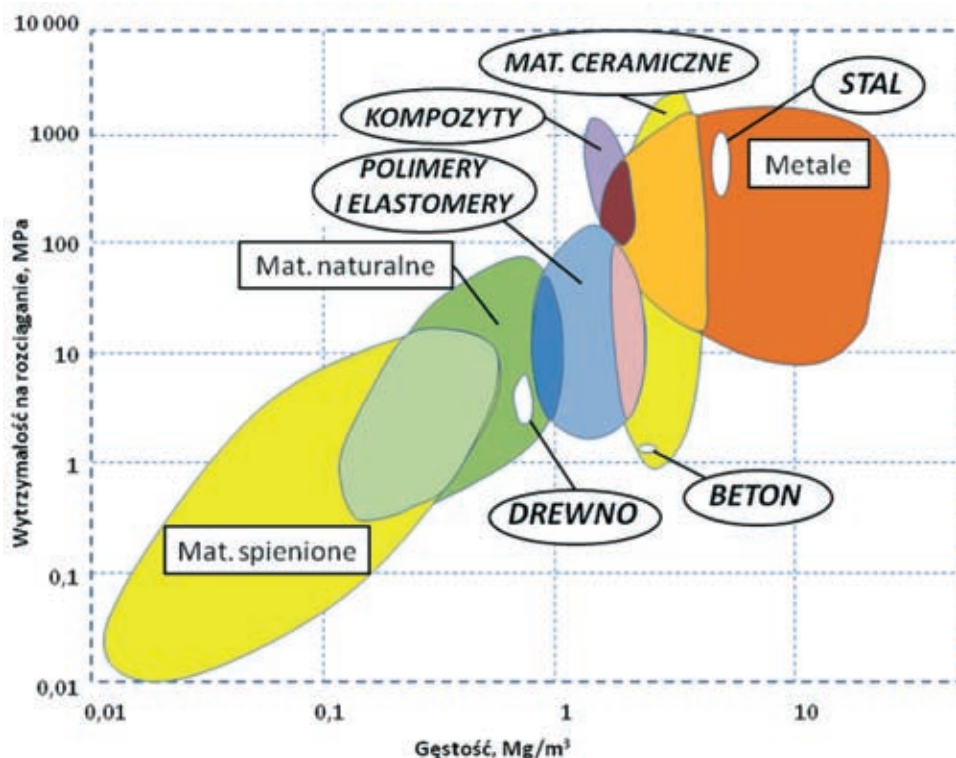
Nanotechnologia obejmuje następujący zakres działań:

- wytwarzanie nanomateriałów (właściwa nanotechnologia):
 - „bottom-up” – od dołu do góry: samoorganizacja cząstek;
 - „top-down” – z góry na dół; redukcja do nanocząstek;
- modyfikacje materiałowe przez domieszki nanomodifikatorów (nanomodifikacja);
- nanomonitorowanie rozmieszczenia modyfikatora w strukturze kompozytu (nanomonitoring);
- modyfikacje powierzchni (nanomodifikacja);
- rozpoznawanie i opis nanostruktury (nanostructure);
- badanie właściwości na poziomie nanostruktury (nanotest, nanoindentation).

Budownictwo – oprócz trwałości powstających obiektów – wyróżnia przetwarzanie wielkich ilości materii (masy i energii); rocznie tylko w Polsce wytwarza się około 100 mln ton betonu. Okoliczności te stanowią zarówno o oczywistej konieczności rozwoju technologii materiałów budowlanych, jak i o jej immanentnych ograniczeniach. Rozwój w odniesieniu do podstawo-



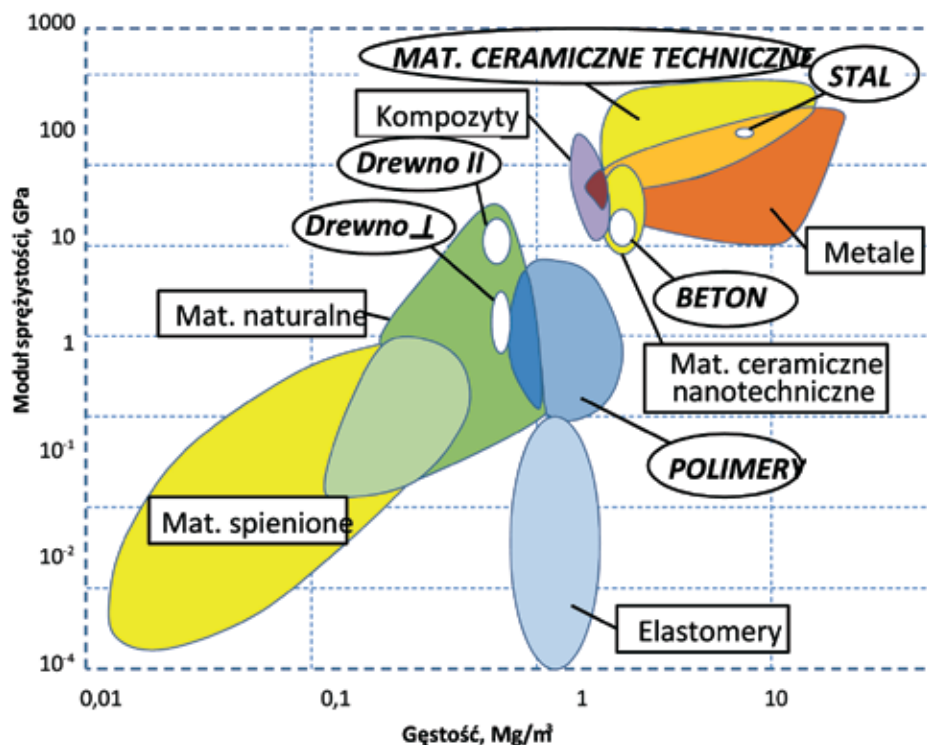
Rys. 11.
Miejsce inżynierii materiałów
budowlanych w zakresie „złożoność – wymiar” (wzorowane na M. W. Grabski [24]). Pole zakreskowane oznacza możliwy obszar interwencji technologicznych na poziomie nano

**Rys. 12.**

Wytrzymałość na rozciąganie vs. gęstość materiałów konstrukcyjnych (wzorowane wg [9])

wych budowlanych materiałów konstrukcyjnych odbywa się przede wszystkim przez ich modyfikację, w tym również przez nanomodyfikację. Nanotechnologia może umożliwić istotną poprawę właściwości tych materiałów. Na wykresach „cechy wytrzymałościowe – gęstość” (rys. 12, 13) – budowlane materiały konstrukcyjne zajmują centralne miejsce. Pośrednio świadczy to dużym potencjale modyfikacyjnym. Właściwości materiałów można kształtować na różnych poziomach

struktury materii (tab. 4). Nanomodyfikacja może się okazać skutecznym sposobem kształtowania właściwości takich materiałów, jak: beton, stal, żelbet, drewno i tworzywa sztuczne, zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, tzn. – jako wyroby o dobrze zdefiniowanych właściwościach do danego zastosowania, przy zachowaniu minimum energii podczas ich pozyskiwania i minimum negatywnego oddziaływania na środowisko [25].

**Rys. 13.**

Moduł sprężystości vs. gęstość materiałów konstrukcyjnych (wzorowane wg [9])

Tabela 4. Elementy mikrostruktury, defekty i zjawiska, w zależności od poziomu analizy [3, 9, 12]

Poziom analizy	Elementy struktury i mikrostruktury	Defekty	Zjawiska i właściwości
	Konstrukcje, elementy	10^0	Makroskopowe odkształcenia i pękanie
	Włókna, warstwy, pasma	10^{-2}	Lokalizacja odkształcenia plastycznego, mikropęknięcia
	Ziarna, cząstki	10^{-3}	
	Wtrącenia	10^{-4}	Stabilność cieplna, rozrost ziaren
	Nanowydzielanie, granice ziaren	10^{-6}	Elastyczność / plastyczność, Twardość, Tworzenie i przemieszczanie się dyslokacji
	Komórki elementarne, dyslokacje, atomy między i różnowęzłowe	10^{-8}	Stale sprężystości, adhezja, Segregacja atomów domieszek, Dynamika defektów punktowych
	Atomy, jadra atomowe, elektrony	10^{-9}	Rozszerzalność cieplna, barwa, właściwości magnetyczne i elektryczne
		10^{-10}	
		10^{-12}	Trwałość radiacyjna, Reakcje jądrowe

Przykładem prostej modyfikacji może być wprowadzenie domieszki nanosrebra do mieszanki zapraw do spoinowania płytek ceramicznych. Srebro – dzięki swoim antyseptycznym właściwościom – zwalcza kilkaset rodzajów bakterii i grzybów; spoina pozosta-

je czysta. Przykładem modyfikacji prostej jest również wprowadzenie rozproszonych cząstek TiO_2 celem uzyskania wyrobów o samozmywalnych powierzchniach [42].

Istnieją firmy, które oferują „nanomateriały” budowlane, zastrzegając się równocześnie, że ich wyroby nie zawierają żadnych nanocząstek, a podwyższenie właściwości uzyskano jedynie dzięki wykorzystaniu „nanonauki”. Często nie sposób odmówić w tym przypadku racji; uznanie budzi wówczas nie tylko nanotechnologia, ale także metody marketingowe.

W nanotechnologii nawiązuje się często do rozwiązań stosowa-

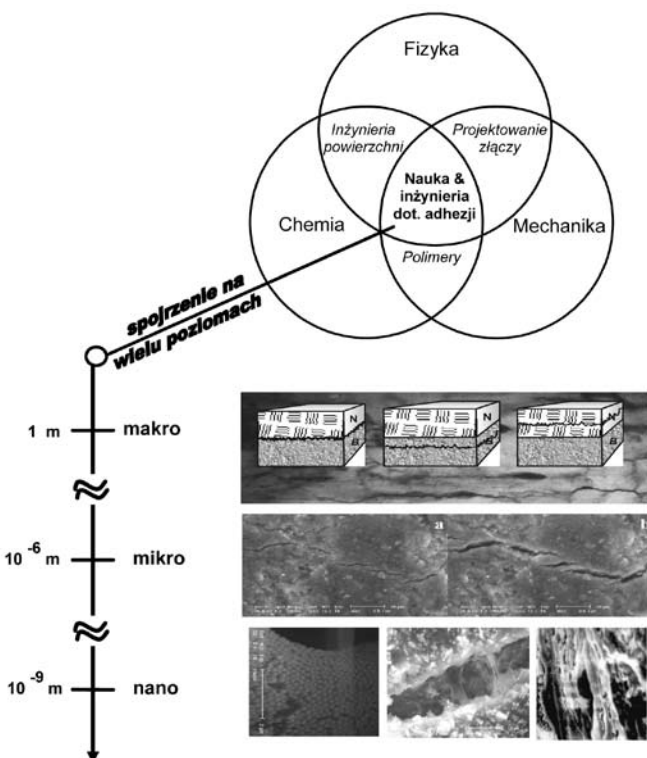
nych przez naturę – podpatrywanie i wzorowanie się na naturze. Budownictwo to łączenie różnych materiałów i elementów celem ukształtowania konstrukcji. W tym kontekście wykorzystanie zjawiska adhezji ma podstawowe znaczenie (rys. 14). Właściwa adhezja kształtuje się na poziomie nano [26, 27]. Inspirujący w tym obszarze może być tzw. „efekt gekona” (rys. 15).

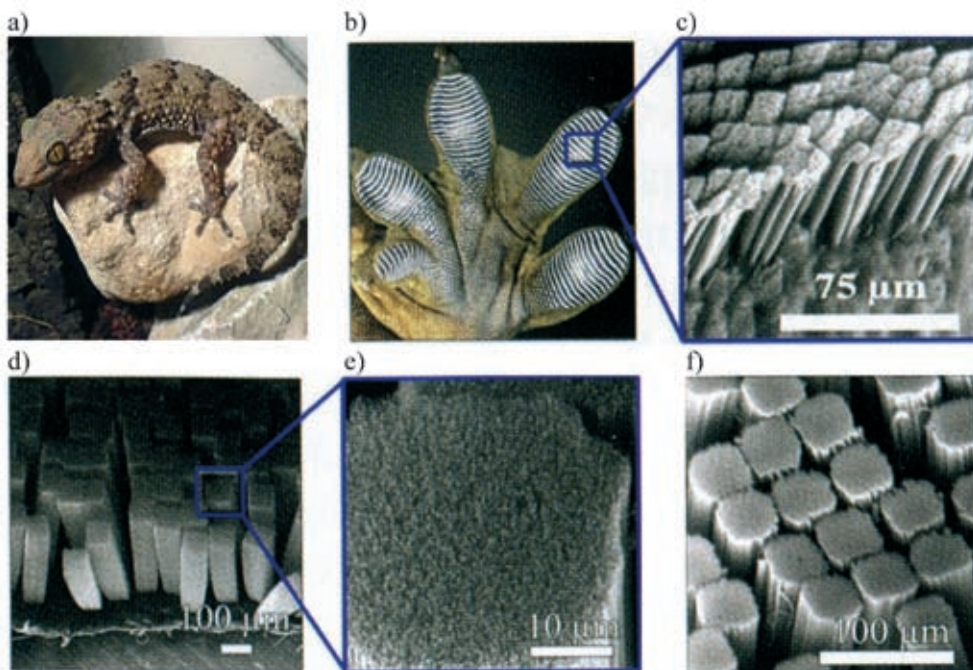
5. Nanobeton

Od dawna problemy inżynierskie – związane nie tylko z betonem – rozpatruje się i obserwuje na poziomie makro (m, nm). Jednak ich uzasadnienia (ostatnio coraz częściej rozwiązania) poszukuje się na poziomie

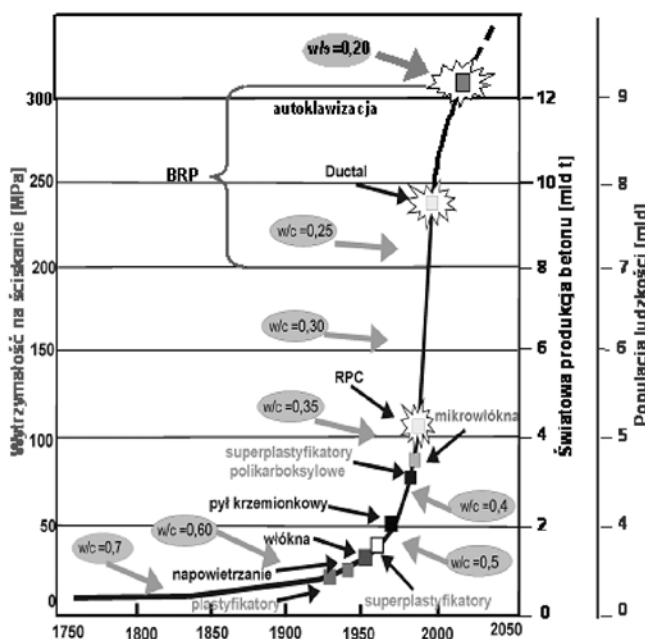
Rys. 14. Wiedza i inżynieria w zakresie adhezji jako nauka interdyscyplinarna (wg E. M. Petrie), rozpatrywana na różnych poziomach strukturalnych:

- poziom makro – makrodefekty (brak przyczepności), np. różne rodzaje rys w układach naprawianych,
- poziom mikro – mikrorysy powstające pod małym (a) lub dużym (b) obciążeniem,
- poziom nano – adhezja na poziomie cząsteczkowym; poziom, na którym kształtuje się rzeczywista adhezja, ale także źródło jej defektów (na fotografii powstawanie warstwy polimerowej w kompozycie polimerowo-cementowym); nanomodyfikacja jest uważana za szczególnie obiecującą ze względu na kształtowanie adhezji [26, 27]



**Rys. 15.**

Gekon (łac. *Gecko spatulae*) i syntetyczne nanokolumnowe odpowiedniki: a – gekon, b, c – spodnia część palców gekona, d÷f – syntetyczne odpowiedniki [9]

**Rys. 16.** Uogólniona krzywa rozwoju betonu

mikro ($<1000 \cdot 10^{-9}$ m), a jeśli to okazuje się niewystarczające, na poziomie nano ($100 \cdot 10^{-9}$ m). Dotychczasowy rozwój technologii betonu (rys. 16) pokazuje, że jednocześnie ze zmniejszaniem wskaźnika wodno-cementowego, dzięki stosowaniu różnych upłynnaczy, następuje interwencja technologiczna na coraz subtelniejszym poziomie. Redukcja wskaźnika wodno-cementowego, jako mechanizmu napędzającego wzrost wytrzymałości betonu, napotkała naturalny kres wynikający z ilości wody koniecznej do hydratacji cementu. Minimalna wielkość ziaren kruszywa, $D =$

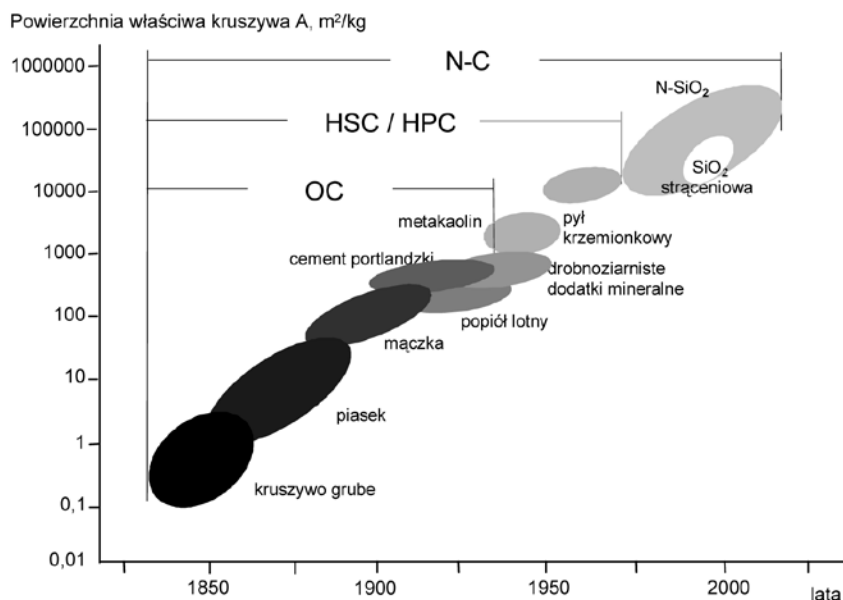
- 1 500 000 nm – piasek,

- 30 000 nm – mączka kwarcowa,
- 150 nm – pył krzemionkowy,
- 50 nm – krzemionka strąceniowa,
- 5 nm – nanokrzemionka,

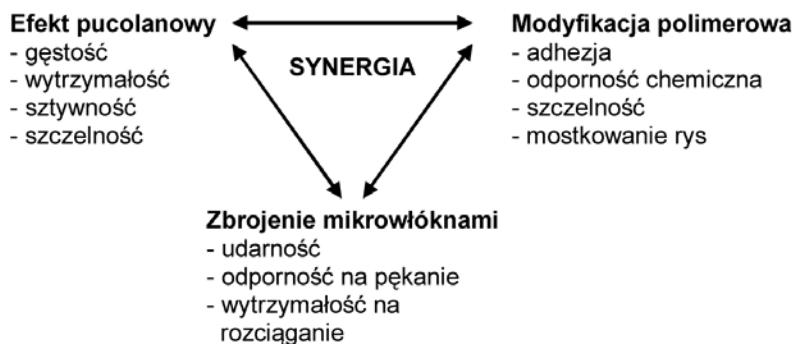
wyznacza obecnie zakres pozyskiwania różnych odmian betonu: beton zwykły, betony wysokiej wytrzymałości, nanobetony (rys. 17). Dalszy postęp z wykorzystaniem nanotechnologii można przewidywać na drodze *nanomodyfikacji prostej* z zastosowaniem nanomodifikatorów nowej generacji; *nanomodyfikacji złożonej* i *nanomonitoringu* rozmieszczenia polimeru w betonach polimerowo-cementowych [28].

Czynione są próby zbrojenia betonu nanorurkami. Zważywszy, że wytrzymałość nanorurek na rozciąganie jest około 500 razy, a moduł sprężystości 20 razy większy od stali, byłoby to wysoce efektywne. Już niewielka ilość nanomodifikatora powinna się okazać bardzo atrakcyjna. Trudności są co najmniej dwie: nanorurki mają tendencję do zbrylania i wykazują małą przyczepność do stwardniałego zaczynu cementowego. Barię stanowi również wysoka cena, nawet do 200 euro za 1 g. Bardziej obiecujące wydają się siatki grafenowe (rys. 8). Grafeny, w przeciwieństwie do nanorurek nie tworzą aglomeratów (nie koagulują). Można oczekiwać, że będą znacznie tańsze od nanorurek, ze względu na prostą metodę otrzymywania – zdieranie plastrem samoprzylepnym. Grafen odznacza się wysoką wytrzymałością mechaniczną i nieprzepuszczalnością; jest szczelny również dla wodoru.

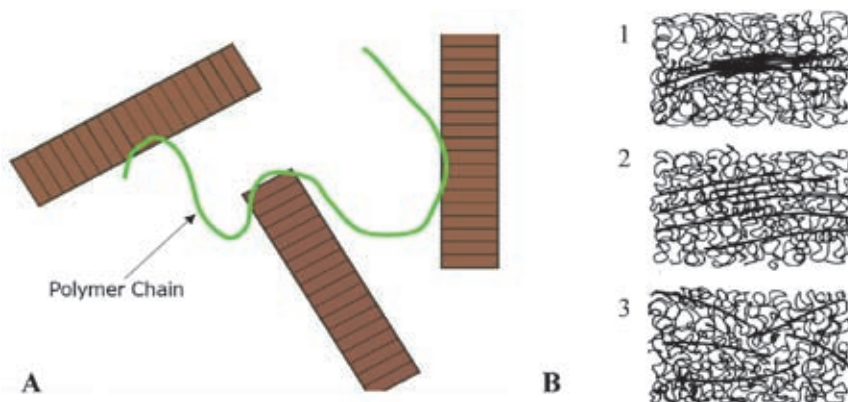
Nanomodyfikacja złożona jest co najmniej dwustopniowa. W pierwszym etapie otrzymuje się koncentrat nanokompozytu, który następnie rozprowadza się w mieszance betonowej. Idea tej metody nawiązuje do monowarstw o jednocząsteczkowej grubości,



Rys. 17. Powierzchnia właściwa kruszywa w zależności od czasu, wg K. Sobolewa [18]: OC – beton zwykły, HSC – beton wysokiej wytrzymałości, HPC – beton wysokiej użyteczności, N-C – nanobeton



Rys. 18a. Koncepcja modyfikacji: poszukiwanie synergii

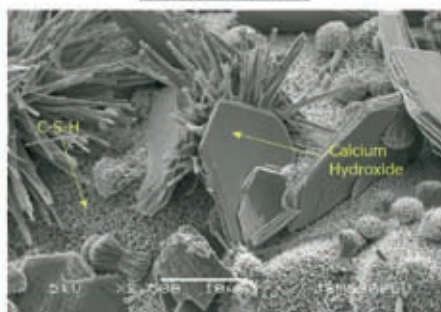


Rys. 18b. Koncepcja nanomodyfikacji płytek gliny przez łańcuch polimerowy [31] (A); schemat trzech możliwych tekstur kompozytu polimerowego z warstwami nanocząstek (B): 1 – mezokompozyt, polimer nie wnika w przestrzeń między lamellami, 2 – nanokompozyt z wtrąceniami, polimer wnika w przestrzeń między lamellami zachowując jednak orientację równoległą, 3 – nanokompozyt z delaminacją, warstwy są odseparowane i przypadkowo rozłożone w matrycy polimerowej [33, 34]

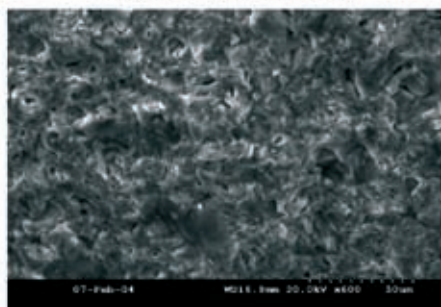
wg koncepcji L. Langmuira (nagroda Nobla, 1920 r.). Rozpatruje się połączenie pojedynczymi łańcuchami polimeru płytek montmorylonitu (F. Sandroni 2001 [30], B. Birgisson, 2006 [31]) jako rozproszonych w betonie źródeł reakcji pucolanowej, bądź połączenie nanorurek jako nanozbrojenia rozproszonego (P. Dubois, 2007 [32]). W obu przypadkach, przez połączenie łańcuchem polimeru rozproszonych nanoelementów oczekuje się korzystnych efektów synergistycznych (rys.18). W wielu laboratoriach prowadzone są zaawansowane badania, których wyniki można określić jako interesujące (rys. 19).

W polimerobetonach polimer jest najdroższym składnikiem. Nadaje to szczególny sens nanomonitoringowi rozmieszczenia polimeru. Polimer wprowadzony w sposób tradycyjny do mieszanki betonowej mostkuje potencjalne rysy na poziomie mikrometrycznym (rys. 20). Wprowadzenie około 10% mas. polimeru w stosunku do cementu powoduje kilkakrotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie [28]. Zastosowanie polimerów wodorozcieńczalnych [29] powoduje przesunięcie interwencji technologicznej w obszar nano (rys. 21). Uzyskuje się wówczas mostkowanie heksagonalnych kryształów portlandytu, co daje wielokrotne zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie [28]. W rezultacie, dziesięciokrotnie mniejsza zawartość polimeru pozwala uzyskać o 50% zwiększoną wytrzymałość na rozciąganie (rys. 22). Podobne efekty można uzyskać stosując polimery w postaci proszków redyspersyjnych [37]. Umieszczenie materiału naprawczego we właściwym miejscu, tj. tam, gdzie wystąpiło uszkodzenie, jest jednym z podstawowych problemów, jakie trzeba rozwiązać w trakcie naprawy elementu betonowego. Koncepcja samonaprawialności polega na umieszczeniu materiału naprawczego wewnątrz betonu zanim nastąpi uszkodzenie, tzn. podczas wytwarzania mieszanki betonowej. Kiedy naprężenia wewnętrzne w betonie przekraczają założony poziom, następuje akty-

Mikrostruktura

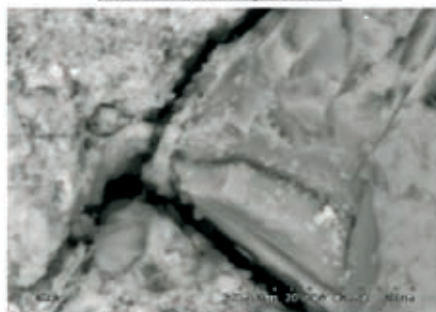


Zaczyn cementowy; 2500x

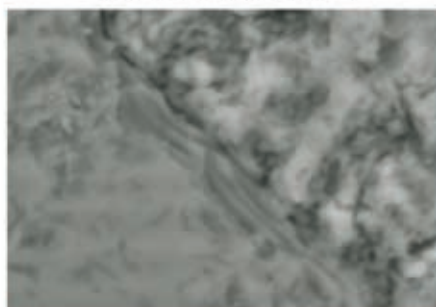


Glina/zaczyn polimerowo-cementowy; 600x

Warstwa przejściowa



Beton cementowy; 2500x

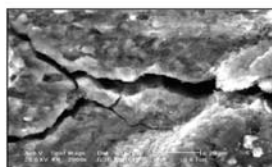
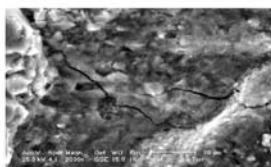


Glina/beton polimerowo-cementowy; 3500x

Rys. 19.

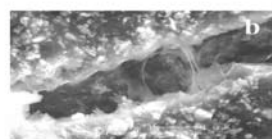
Zmiany w mikrostrukturze (warstwa przejściowa) zaczynu i betonu cementowego modyfikowanego według koncepcji przedstawionej na rysunku 18 [H. Birgisson, 31, 33]

Beton cementowy
 $f_t = 2,5 \text{ MPa}$



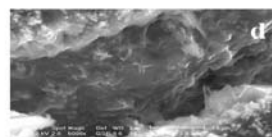
Beton polimerowo-cementowy
 $f_t = 20 \text{ MPa}$

$c = 9 \mu\text{m}$



$c = 11 \mu\text{m}$

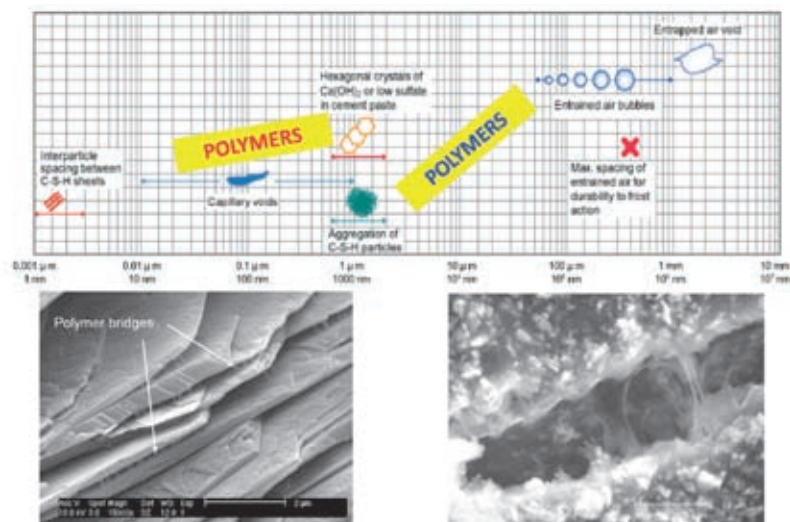
$c = 13 \mu\text{m}$



$c = 25 \mu\text{m}$

Rys. 20.

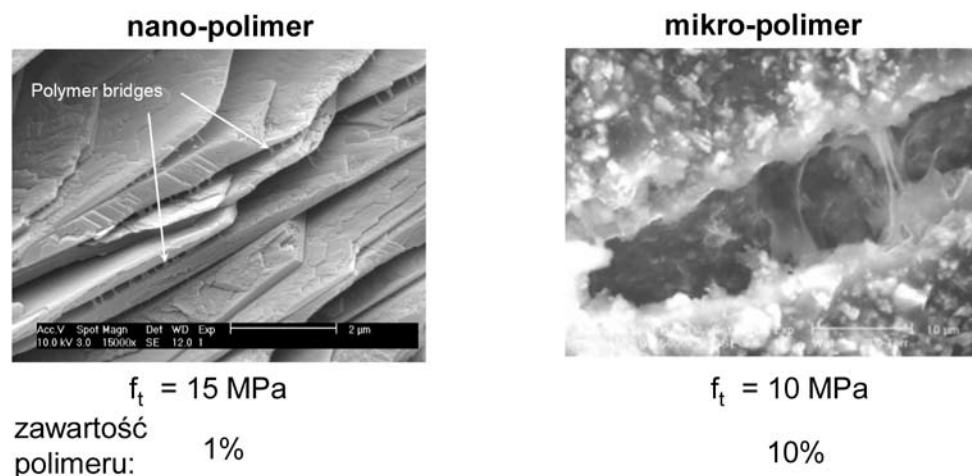
Modyfikacja mikrostruktury betonu cementowego polimerem na poziomie mikrometrycznym (L. Czarnecki, H. Schorn [28]); c – szerokość rysy



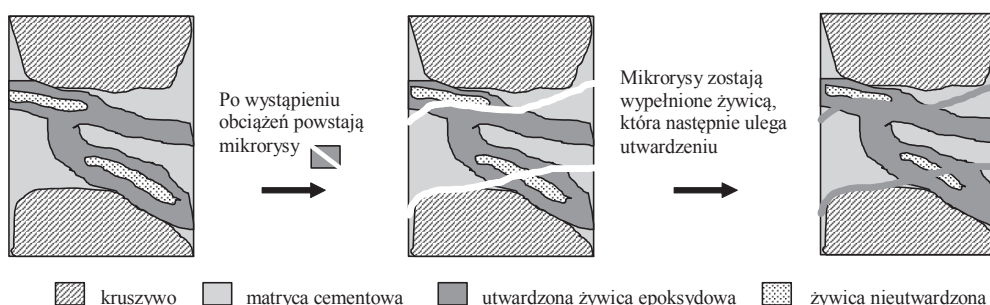
C-PC $\Rightarrow$ Sustainable C-PC

Rys. 21.

Ilustracja przesunięcia modyfikacji polimerem z poziomu mikrometrycznego na poziom nano. Obrazek uznany za ikonę XIII Międzynarodowego Kongresu „Polymers in Concrete”, ICPIC, 2010 (L. Czarnecki, D. Van Gemert): C-PC – Concrete-Polymer Composite

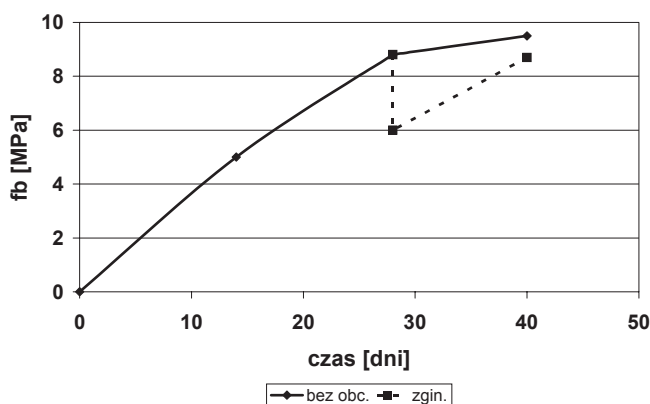


Rys. 22. Porównanie modyfikacji polimerem na poziomie nano- i mikrometrycznym („efekt zwielokrotnienia”) [36]



Rys. 23. Koncepcja samonaprawialności kompozytu epoksydowo-cementowego [40, 41]

wacja materiału naprawczego. Materiał naprawczy – zwykle żywica utwardzalna – może być umieszczony w mieszance betonowej w specjalnych minikapsułkach. C. M. Dry zaproponowała umieszczanie środka naprawczego w kruchych włóknach, które dodaje się do mieszanki betonowej jako składnik zbrojenia rozproszonego [38]. W celu nadania betonowi samonaprawialności może być także wykorzystane mikrobiologicznie indukowane wytrącanie minerałów [39], zwłaszcza kalcytu, który jest produktem metabolizmu *Bacillus Pasteurii*.



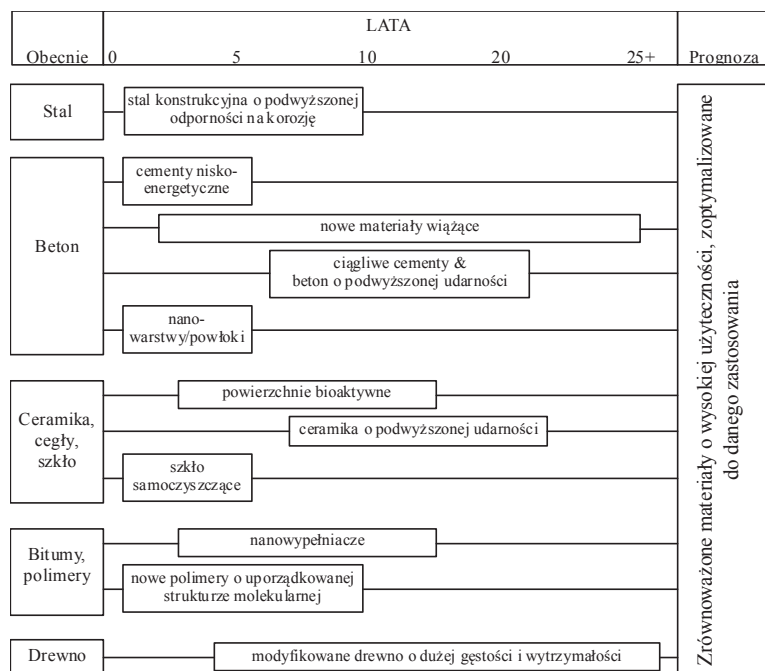
Rys. 24. Wytrzymałość na zginanie kompozytu epoksydowo-cementowego o zawartości żywicy epoksydowej 0,15% masy cementu bez utwardzacza; po 28 dniach nastąpiło kontrolowane zmniejszenie wytrzymałości i jej sukcesywne przywrócenie (linia przerywana) [41]

Y. Ohama [40] zaproponował koncepcję betonu samonaprawianego z samoczynnie utworzonymi mikrokapsułkami z żywicą epoksydową do samoiniekcji rys powstałych przy przeciążeniu elementu. Duża reaktywność grup epoksydowych powoduje, że w pewnych warunkach możliwe jest sieciowanie żywicy bez udziału utwardzacza, jedynie pod wpływem czynnika katalitycznego. Rolę tę może spełniać obecny w zaczynie cementowym wodorotlenek wapnia. Wstępne badania potwierdziły taką możliwość (rys. 23 i 24) [41].

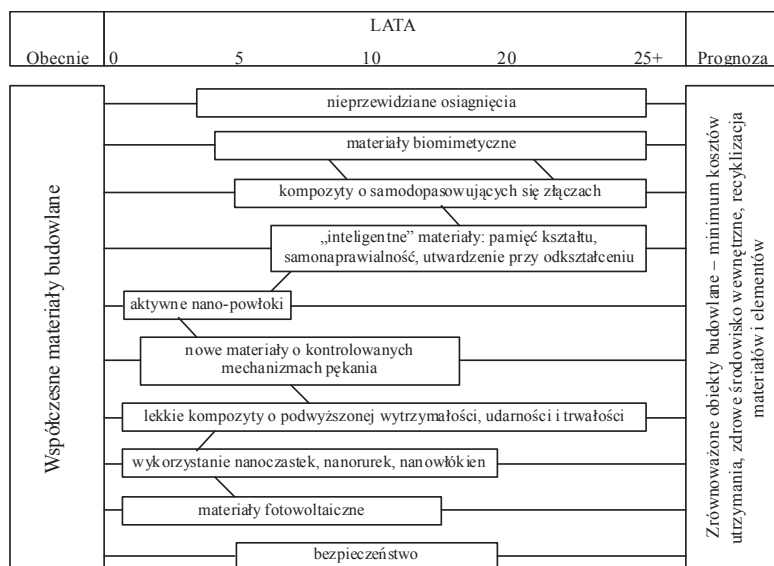
Nanoinżynieria pozwala ująć problemy inżynierskie w sposób ciągły od nano- do makroskali i uzasadnia właściwości techniczne materiałów, odwołując się do ich mikro- (nano) struktury. Nanotechnologia, a zwłaszcza nanomodyfikacja umożliwia dalszy rozwój technologii betonu.

6. Prognozy; mapy drogowe rozwoju nanotechnologii w budownictwie

Przeanalizowane na poprzednich stronach hasło „nanotechnologia w budownictwie” zawiera duży ładunek optymizmu, ale budzi również, i to uzasadniony, sceptycyzm. W 2007 roku międzynarodowy zespół pod kierunkiem P. J. M. Bartosa opublikował „zrównoważone” przewidywania w tym obszarze. Prognoza obejmuje okres 25 lat, począwszy od roku 2004, tzn. sięga do roku 2030. „Mapy drogowe” zostały sporządzone dla trzech wydzielonych zbiorów:



Rys. 25. Materiały konstrukcyjne a nanotechnologia [5]



Rys. 26. Nanomateriały konstrukcyjne (w pierwszym rzędzie „bottom-up”) [5]

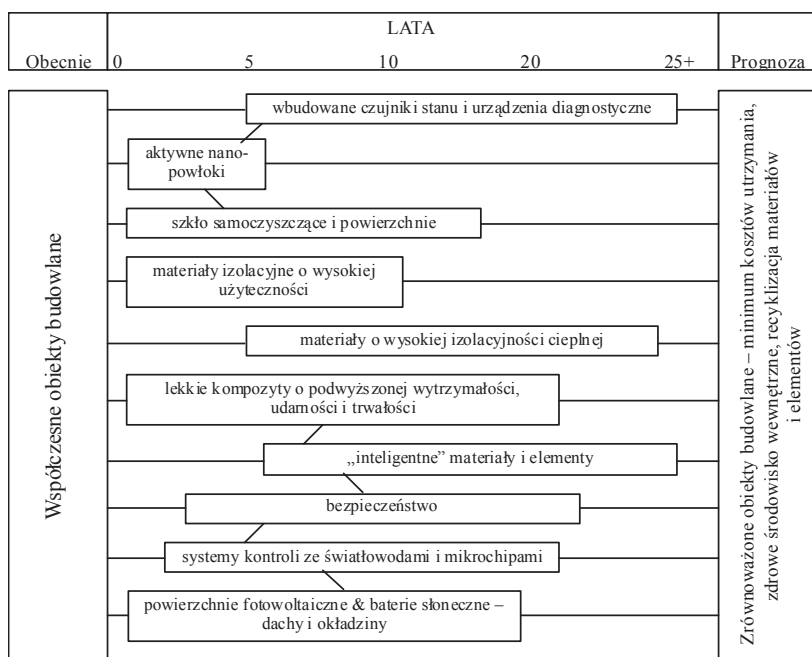
I. Modyfikacja (istniejących) materiałów konstrukcyjnych według metody „top-down” (rys. 25).
 II. Nanomateriały konstrukcyjne – w pierwszym rzędzie według metody „bottom-up” (rys. 26).
 III. Budowlane obiekty przyszłości (rys. 27). Obszar ten dyskontuje osiągnięcie uzyskane w obszarze I i II. Komentarz do przedstawionych prognoz jest pełen zastrzeżeń i uwarunkowań, jednak generalnie wyraża jest optymistyczna. Podkreśla się przy tym, że istnieje grupa „osiągnięć nieprzewidywanych”, a nawet w chwili obecnej – nieprzewidywalnych.

Należy zwrócić uwagę, że *nanotechnologia* nie zawsze spotyka się z akceptacją społeczną. Istnieje spory ruch *Say No to Nanotech*. Jest to głównie spowodowane brakiem rozstrzygającej odpowiedzi na wątpliwości związane z oddziaływaniem nano na zdrowie człowieka i na środowisko [43]. Jest to jeden z najważniejszych, jeśli nie najważniejszy kierunek badań warunkujących dalszy rozwój.

Przed kilkoma miesiącami podano informację o utworzeniu na Uniwersytecie Marii Skłodowskiej-Curie w Lublinie Centrum Nanomateriałów Funkcjonalnych w ramach POIG 02.01 – Rozwój Ośrodków o Wysokim Potencjale Badawczym; Program Innowacyjna Gospodarka 2007–2012. Przedstawione w niniejszym artykule rozważania dają asumpt do utworzenia Centrum Budowlanych Nanomateriałów Konstrukcyjnych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Czarnecki L., Nanotechnologia – wyzwaniem inżynierii materiałów budowlanych. Inżynieria i Budownictwo, 2006, 9, s. 465–469
- [2] Nanotechnology in construction – one of the top ten answers to world's biggest problems. University of Toronto Joint Center for Bioethics, 2005 (www.aggregateresearch.com)
- [3] Zhi Ge, Zhili Gao, Applications of Nanotechnology and Nanomaterials in Construction, Proc. of First International Conference on Construction In Developing Countries – ICCIDC-I “Advancing and Integrating Construction Education, Research & Practice”, Karachi, 2008
- [4] European Nanotechnology Gateway – Nanoforum Report: Nanotechnology and Construction. nanoforum.org, 2006
- [5] Bartos P. J. M., Nanotechnology in construction: a roadmap for development. In “Nanotechnology in Construction 3”, Springer, Berlin – Heidelberg, 2009
- [6] GENNESYS – International Congress on Nanotechnology and Research Infrastructures: GENNESYS White Book (Dosch H., Van de Voorde M.H. eds.). Max-Planck Institute for Metals Research, Stuttgart, 2010
- [7] Wegner G., Soft materials and polymers: strategies for future areas of basic materials science. European White Book on Fundamental Research in Material Science. Max-Planck Institute for Metals Research, Stuttgart, 2001
- [8] Zhu W., Application of nanotechnology in construction materials. International Symposium E-MRS “Adhesion in building bonds: macro-, micro- and nano-scale”, Warszawa, 2005
- [9] Ashby M. F., Ferreira P. J., Schodek D. J., Nanomaterials, Nanotechnologies and Design. An Introduction for Engineers and Architects. Elsevier
- [10] Zhu W., Gibbs J. C., Bartos J. M., Application of nanotechnology in construction; state-of-the-art report 2003. RILEM TC 197 NCM Consultation, University of Paisley, 2003
- [11] Kroto H., Science, Society and Sustainability. Wykład wygłoszony w cyklu Konwersatorium Politechniki Warszawskiej, 14 lipca 2010



Rys. 27. Budowlane obiekty przyszłości a nanotechnologia [5]

[12] Kurzydłowski K. J., Perspektywy rozwoju nanomateriałów konstrukcyjnych. Wykład z okazji przyznania tytułu doktora honoris causa Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 2009

[13] Czarnecki L., Chemia budowlana w praktyce. Materiały Budowlane, 2010, 2, s. 1-3

[14] European Nanotechnology Gateway – Report of Interdisciplinary Committee for Nanoscience and Nanotechnology: Strategy for the reinforcement of Polish research and development area in the field of nanosciences and nanotechnologies. Ministry for Science and High Education in Poland, 2007

[15] Polymer Nanocomposites (Mai Y.-W., Yu Z.-Z. eds.). Woodhead Publishing Ltd., 2006

[16] Neto A. H. C., The carbon age. Materials Today, 2010, 3, s. 12-17

[17] Geim A. K., Novoselov K. S., The rise of graphene. Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, University of Manchester, 2007

[18] Sobolev K., Gutierrez M. F., How Nanotechnology Can Change the Concrete World. American Ceramic Society Bulletin, 2005, 10, s. 14-18

[19] Nanochemistry – a chemical approach to nanomaterials (Ozin G.A., Arsenault A.C., Cademartini L. eds.). RSC publishing from Royal Society of Chemistry, 2008

[20] Kelsall R. W., Hamley J. W., Geoghegan M., Nanotechnologie (tłum. i red. Kurzydłowski K.). PWN, Warszawa, 2008

[21] Baglioni P., Giorgi R., Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. Soft Matter, RSC Publishing, www.rsc.org/publishing/journals/SM

[22] Endo M., Opening an era of carbon nanotubes through large-scale production – An old but new material. ceramics.org/ceramicstechnology

[23] Fua S.-Y., Feng X.-Q., Laube B., Mai Y.-W., Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. Composites: Part B, 2008, 39, s. 933-961

[24] Grabski M. W., Kozubowski J. A., Inżynieria materiałowa: geneza, istota, perspektywy. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2003

[25] Czarnecki L., Kaproń M., Definiowanie zrównoważonego budownictwa. Materiały Budowlane, 2010, 1, s. 69-71

[26] Czarnecki L., Wyzwania inżynierii materiałów budowlanych. Inżynieria i Budownictwo, 2008, 7, s. 404-408

[27] Adhesion in Interfaces of Building Materials: a Multi-scale Approach (Czarnecki L., Garbacz A. eds.). Advances in Materials Science and Restoration AMSR No. 2, Aedificatio Publishers, 2007

[28] Czarnecki L., Schorn H., Nanomonitoring of Polymer-Cement Concrete Microstructure. International Journal of Restoration of Buildings and Monuments, 2007, 3, s. 141-152

[29] Czarnecki L., Czy nanotechnologia to przyszłość betonu? Materiały Budowlane, 2007, 11, s. 4-5

[30] Lous M., Giardini C., Florini M., Francescangeli O., Sandrolini F., Hybrid composites based on organophilic clays and poly(styrene-b-butadiene) copolymers. 9th International Congress on Polymers in Concrete, Bologna, 1998, s. 44

[31] Birgisson B., Roadmap for research. National Science Foundation Nanomodification Workshop, University of Florida, 2006, www.ce.ufl.edu/nanoworkshop/Roadmap.pdf

[32] Dubois P., Performant Clay/Carbon Nanotube Polymer Nanocomposites. Restoration of Building and Monuments, 2007, 3, s. 185-198

[33] Czarnecki L., From nanomonitoring to nanotechnology of concrete-polymer composites; searching for synergy. 12th International Congress on Polymers in Concrete, Chuncheon, 2007, s. 17-27

[34] Giannelis E. P., Krishnamoorti R., Manias E., Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes. Advances in Polymer Science, 1999, 138, s. 107-147

[35] Van Gemert D., Knape E., Contribution of C-PC to sustainable construction procedures. 13th International Congress on Polymers in Concrete, Madeira, 2010, s. 27-36

[36] Czarnecki L., Kaproń M., Van Gemert D., Sustainable construction: challenges, contribution of polymers, researches arena. 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Ancona, 2010

[37] Kotwica Ł., Wpływ redyspersyjnych proszków polimerowych na proces hydratacji wybranych minerałów klinkierowych cementu. Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, 2009

[38] Dry C. M., US Patent No. 19900540191 – Self-Repairing, Reinforced Matrix Materials

[39] Ramakrishnan V., Ramesh K., Bang S., Bacterial concrete. SPIE Conference, 2000, Vol. 4234, s. 168-176

[40] Katsuhata T., Ohama Y. and Demura K., Investigation of microcracks self-repair function of polymer-modified mortars using epoxy resin without hardeners. 10th International Congress on Polymers in Concrete, 2001, Hawaii, USA (na CD)

[41] Łukowski P., Adamczewski G., Samonaprawa kompozytu epoksydowo-cementowego; ocena możliwości. Przegląd Budowlany, 2010, 6, s. 56-59

[42] Beeldens A., An environmental friendly solution for air purification and self-cleaning effect: the application of TiO2 as photocatalyst in concrete, 13th Int. Congress on Polymers in Concrete – ICPC 2010, Funchal-Madeira, 2010

[43] Bakker E., Nanotechnology and human health in the construction industry, Report to the short intership in industry performed at IV AM BV Amsterdam as part of larger curriculum for the degree of MSC. NanoScience, Amsterdam, 2008

PODZIĘKOWANIA:

Niniejszy artykuł powstał w ramach realizacji pracy statutowej Wydziału Inżynierii Lądowej Politechniki Warszawskiej. Autor dziękuje P. mgr inż. Joannie J. Sokołowskiej za pomoc w wyborze i przygotowaniu ilustracji. Pierwotna wersja publikacji była prezentowana na 56. Konferencji KILiW PAN i KN PZITB.