

УДК 691.175:666.96+541.1

Пушкарьова К.К., доктор технічних наук, професор,  
Суханевич М.В., кандидат технічних наук, доцент,  
Марціх А.С., аспірант

Київський національний університет будівництва і  
архітектури, Повітрофлотський пр-т, 31, м. Київ, 03680  
тел. +38(044) 245 48 31,  
e-mail: sribm\_pushkarova@mail.ru; m.suhanevich@mail.ru

## ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНІ РОЗЧИНИ, МОДИФІКОВАНІ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ, ЯК ОСНОВА ДЛЯ СТВОРЕННЯ ГІДРОІЗОЛЯЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ

У статті досліджуються фізико-механічні властивості портландцементних композицій, модифікованих вуглецевими нанотрубками, що дисперговані в розчин пластифікатора полікарбоксилатного типу, та показано позитивний вплив наномодифікаторів на механічні властивості цементного тіста та цементно-піщаних розчинів та прогнозовану ефективність використання наномодифікованих покриттів для гідроізоляції бетонних поверхонь.

Ключові слова: портландцемент наномодифікований, вуглецеві нанотрубки, полікарбоксилатний пластифікатор, стабільність дисперсії, механічні властивості, гідроізоляційні покриття.

### ВСТУП

Вже більше двох десятиліть дослідження вчених багатьох країн доводять, що використання нанотехнологій в будівельному матеріалознавстві - це нова стратегія, новий підхід до процесу отримання композитів за рахунок направленої регулювання структури матеріалів на всіх рівнях, а особливо на нанорівні. Це дозволяє одержати нові за складом та якісно відмінних за структурою та властивостями конструкційні та спеціальні матеріали завдяки підвищеній активності наноматеріалів у структурі матриці. Останні можуть забезпечувати «самолікування», «самозаповнення» дефектів структури, що виникають в процесі експлуатації конструкцій і споруд. Зазначена особливість є вкрай актуальною для захисних, гідроізоляційних, ремонтних матеріалів, призначених для відновлення та зміцнення існуючих бетонних та залізобетонних конструкцій.

Структура бетону дозволяє використовувати різноманітні наноматеріали в повній мірі, розкриваючи їхні можливості щодо регулювання властивостей матеріалів з урахуванням умов експлуатації. Наночастинки різного походження: мікрокремнезем, нанокремнезем, колоїдний кремнезем, фулерени тощо активно застосовують в сучасних технологіях виробництва цементу і бетону, що дозволяє значно підвищити довговічність конструкцій, знизити усадку, стиранисть та загальну проникність [1]. Зазначений ефект був досягнутий за рахунок заповнення пор дрібними часточками нанодобавок та утворення додаткової кількості C-S-H за рахунок пуцоланової реакції між мікрокремнеземом та  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [2]. При цьому спостерігається зменшення вмісту відкритих пор, зміна розміщення пор за розмірами, також підвищується швидкість гідратації, зменшення вмісту портландиту, збільшення кількості хімічно зв'язаної води, прискорення синтезу низькоосновних гідросилікатів кальцію [3].

Інший напрямок наномодифікації цементної матриці полягає у її наповненні штучно синтезованими вуглецевими нанотрубками з діаметром, близьким до товщини шарів C-S-H. Авторами роботи [4] було встановлено підвищення механічної міцності бетонів, тріщиностійкості, динамічної в'язкості. Автори пояснюють зростання зазначених властивостей за рахунок мікроармування штучного каменю, причому нанотрубки не сприймаються як арматура у прямому сенсі, а лише як направляючі агрегати, що створюють умови для формування витягнутих кристалічних новоутворень,

які розростаючись та переплітаючись, частково зрощуються та створюють просторову сітку, що зв'язує у єдине ціле цементний камінь. Причому, на думку авторів [5], міцність бетону зростає в меншій мірі (близько 10%), в той час як міцність цементного каменю зростає на 30-40%, завдяки тому що на міцність бетону значно більше впливає його міцність на мікрорівні. Враховуючи зазначене особливий інтерес викликають дрібнозернисті бетони та розчини, оскільки масштабні рівні складових (цемент, добавки, дрібний заповнювач) наближаються до мікрорівня, що різняться від нанорівня лише на один порядок. Використання наномодифікаторів в гідроізоляційних розчинах, де розмір дрібного заповнювача обмежений 0,63 мм, також є досить виправданим та позитивно передбачуваним підходом.

Подальші дослідження вуглецевих нанотрубок як модифікаторів цементної системи показали, що їх ефективно вводити до складу пластифікаторів, що значно підвищує пластифікуючу дію останніх [6, 7].

Отже, позитивний науковий досвід щодо модифікації цементної матриці нанодобавками різних типів: нанотрубками та нанопорошками аморфних речовин (мікрокремнезем, кремнегель тощо) та одержанням на їх основі матеріалів з принципово новими властивостями, дозволяє передбачити значний ефект від модифікації цементних систем різного складу нанопорошками вуглецевих нанотрубок з метою одержання захисних, гідроізоляційних матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями та підвищеним терміном експлуатації.

### **МЕТА РОБОТИ**

Метою даної роботи є створення модифікованих вуглецевими нанотрубками пластифікованих портландцементних в'язучих речовин та виготовлення на їх основі ефективних гідроізоляційних покриттів з підвищеним терміном служби для захисту бетонних та залізобетонних покриттів під час експлуатації.

Попередніми роботами [8, 9] показано можливість створення на основі шлакомістких в'язучих ефективних гідроізоляційних матеріалів за рахунок модифікації структури добавками природного та штучного походження: природним цеолітом та комплексною добавкою солей-електролітів. Введення до цементної матриці останніх дозволяє направлено формувати продукти гідратації системи в бік створення низькоосновних гідросилікатів кальцію, цеолітоподібних новоутворень та еtringітоподібних сполук. При цьому відбувається ущільнення порового простору штучного каменя та проникнення складових покриття в структуру бетону, що захищається, і створюється водонепроникна, корозійностійка конструкція.

Проте, зазначений підхід відноситься до традиційних та розглядає компоненти цементної матриці на мікрорівні, а так широко досліджуваний останніми роками нанорівень у даній матриці залишається не задіяним. Викликає певні сподівання можливість регулювати властивості цементної матриці з принциповим покращенням її характеристик, задіявши саме нанорівень досліджуваного об'єкта.

### **МЕТОДИ І ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ**

Як сировинні матеріали в дослідженнях використовували портландцемент марки ПЦ-I 500, розчин пластифікатора полікарбоксилатного типу Sika-Plast 520, річковий кварцовий пісок (фракція <0,63 мм) та наномодифікатор - багатошарові вуглецеві нанотрубки, виготовлені на заводі ТМ «Спецмаш» (Україна) [10].

В якості наномодифікаторів цементної матриці було обрано поліедральні багатошарові вуглецеві наноструктури фулероїдного типу з міжплощинними відстанями 0,34...0,36 нм і розміром частинок 60...200 нм.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) вводили у кількості 0,5, 1,0 та 1,5% від маси цементу у вигляді водної дисперсії полікарбоксилатного пластифікатора Sika-Plast 520. Вміст пластифікатора у водному розчині становив 1% від маси цементу.

Дисперсії готували в спеціальному дезінтеграторі кавітаційного принципу дії для змішування та рівномірного розподілення наночастинок в розчині. Стабільність дисперсій

досліджували з використанням лазерно-кореляційної спектроскопії [10].

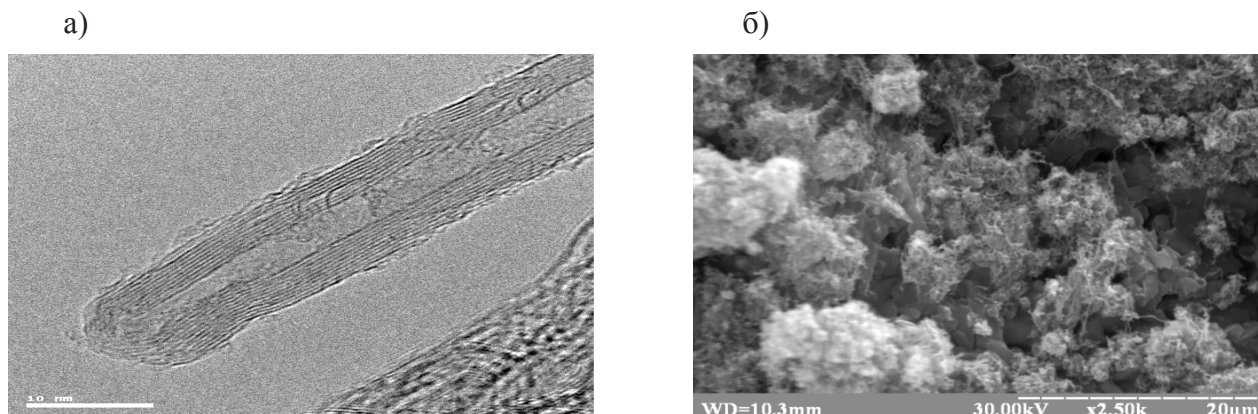
Дослідження міцності цементного тіста проводили з використанням зразків-кубів 2х2х2х см та зразків-балочок 1х1х6 см, що випробувались після твердіння в стандартних умовах на гідравлічному пресі та на приладі Міхаеліса відповідно. Визначення кінетики зміни міцності цементно-піщаних зразків проводили за стандартною методикою на зразках-балочках 4х4х16 см після твердіння в стандартних умовах протягом різного часу за ДСТУ Б.В.2.7-187:2009. Структуру продуктів гідратації досліджували з використанням електронної мікроскопії.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Попередніми дослідженнями встановлено найбільш оптимальну технологію введення вуглецевих нанотрубок до цементних композицій, що передбачала попереднє приготування дисперсії ВНТ в розчині пластифікатора робочої концентрації, а потім наступне введення 0,5-1,5% модифікованого пластифікатора в цементну систему разом з водою замішування. Крім того, дослідженнями показано, що з розглянутих пластифікаторів різного типу: нафталінформальдегідного (Поліпласт СП-1), меламінформальдегідного (Muraplast FK 98) та полікарбоксилатного (Sika-Plast 520) найбільший вплив на підвищення фізико-механічних властивостей має саме останній – полікарбоксилатний. Його й було обрано для подальших досліджень.

На рис.1 представлено фотографії вуглецевих нанотрубок, отриманих з використанням різних видів мікроскопів. На рис.1.а,б видно структуру протяжних нанооб'єктів та наявність до 10 шарів в структурі вуглецевої трубки. На рис.1 в,г представлено неочищені вуглецеві нанотрубки, покриті шаром аерогелю для попередження злипання, що є проміжним продуктом в технології одержання саме високоочищених вуглецевих нанотрубок [10].

Для досліджень були використані неочищені нанотрубки, синтезовані в Інституті хімії поверхні НАН України, оскільки вони мають значно меншу вартість та є більш придатними для застосування в цементних системах завдяки наявності шару аерогелю, який є сумісним з цементною матрицею.



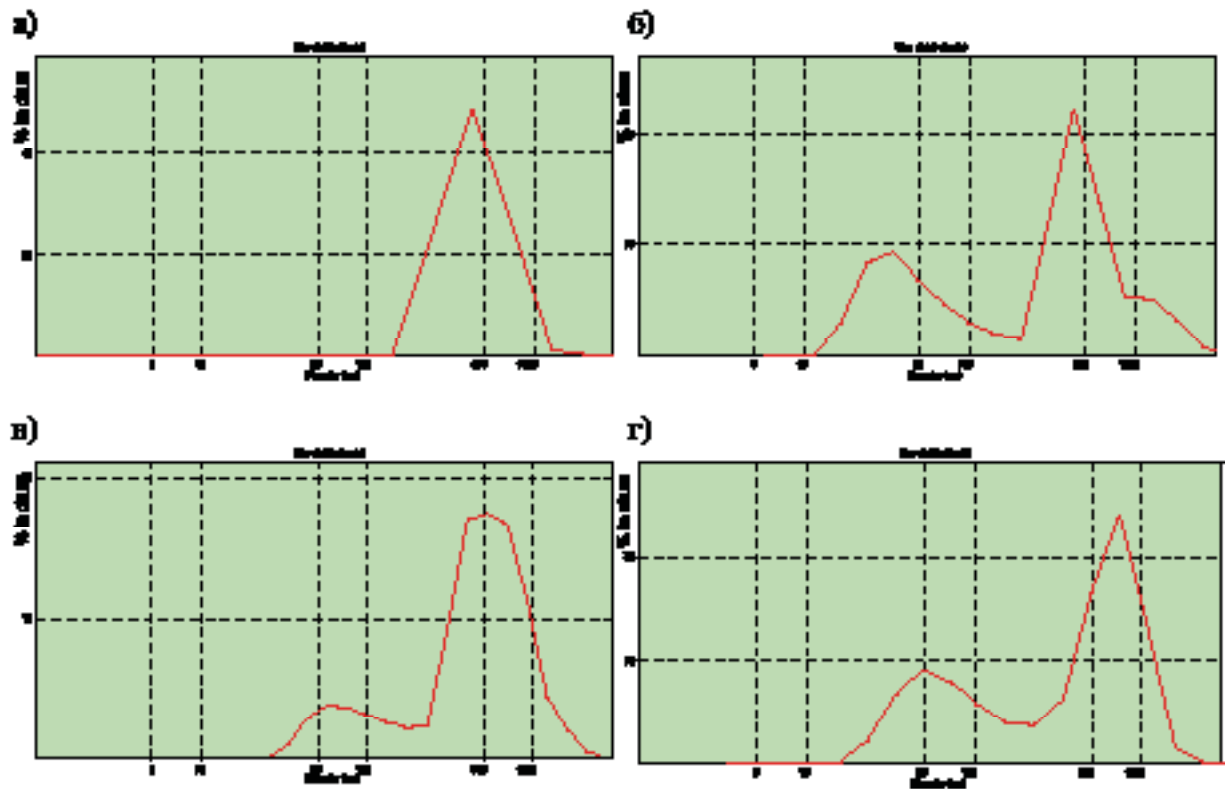
**Рисунок 1.** Зображення вуглецевих нанотрубок, що отримані методом просвітлюючої електронної мікроскопії (JEM-100CXII з граничною здатністю 0,14 нм) (а), та неочищених вуглецевих нанотрубок - при використанні растрового електронного мікроскопу (РЭМ-50 з граничною здатністю 10 нм) зі збільшення x2500

Стабільність дисперсії з різним вмістом ВНТ в розчині пластифікатора Sika Plast-520 було досліджено з використанням лазерно-кореляційної спектроскопії. Аналіз отриманих даних (таблиця 1) та графічної їх інтерпретації (рис.2) показали, що дисперсія з вмістом 0,5% ВНТ є більш придатною для використання, оскільки при середній дисперсності містить до 99,9 % частинок першої фракції з розмірами 10...150 нм, при цьому середній розмір усіх частинок становить 69 нм.

Таблиця 1

Характеристики дисперсій пластифікатора **Sika-Plast -520** з вуглецевими нанотрубками

№	Найменування характеристик дисперсії	Вміст нанотрубок у дисперсії пластифікатора Sika Plast-520, мас.%			
		0	0,5	1,0	1,5
1	Стабільність в часі	стабільний	дещо нестабільний	дещо нестабільний	дещо нестабільний
2	Кількість фракцій ВНТ	1	2	2	2
3	Середній розмір усіх частинок, нм	538	69	330	297
4	Перша фракція частинок:				
	- середній розмір частинок, нм	140...2000	10...150	27...200	40...200
	- кількість частинок, %	100,0	99,9	98,8	99,9
	- маса частинок, %	100,0	37,5	18,8	0,1
5	Друга фракція частинок:				
	- середній розмір частинок, нм		150...4000	200...2500	200...2300
	- кількість частинок, %		0,1	1,2	0,1
	- маса частинок, %		62,5	81,2	99,9
6	Полідисперсність системи РІ	Висока 0,96	Середня 0,43	Середня 0,38	Середня 0,41



**Рисунок 2.** Дослідження стабільності дисперсій пластифікатора полікарбоксилатного типу Sika Plast-520 з вуглецевими нанотрубками (ВНТ) в часі, виконані з використанням лазерно-кореляційної спектроскопії:

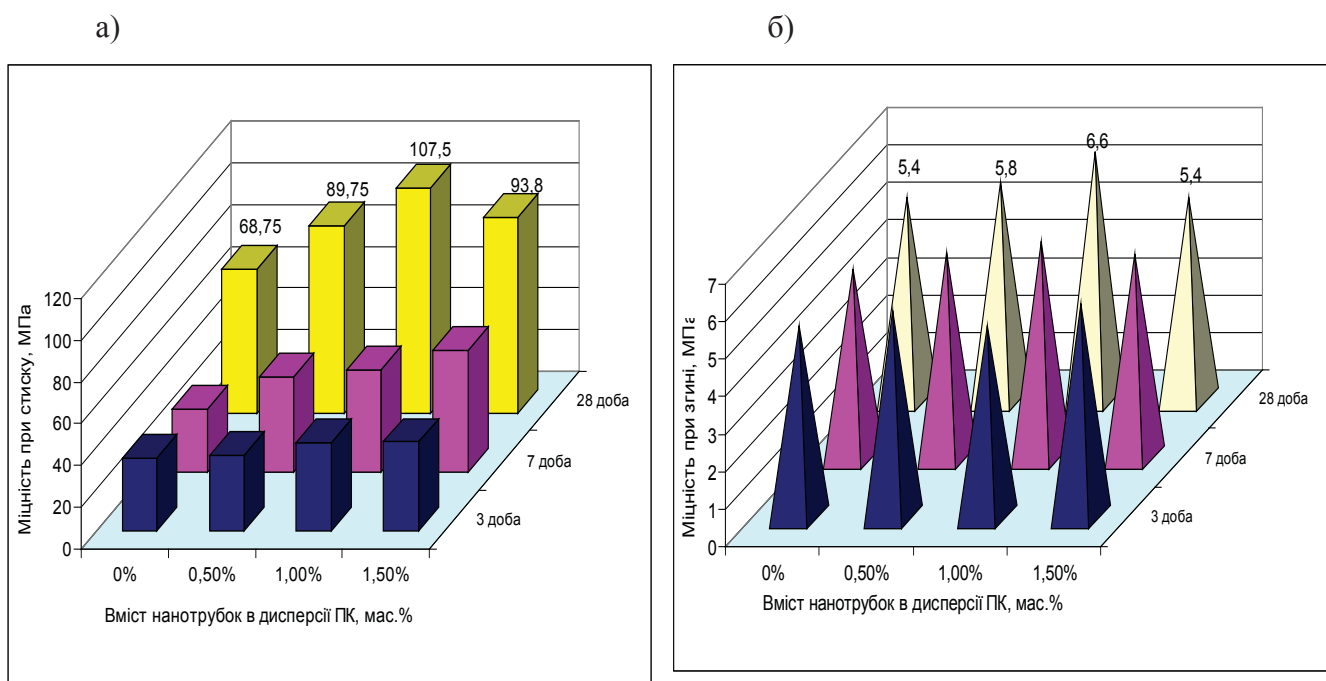
зразки дисперсії без ВНТ (а) та дисперсій з вмістом ВНТ 0,5% (б); 1,0% (в) та 1,5% (г)



При збільшенні вмісту в дисперсії ВНТ до 1,5% збільшується середній розмір частинок, а середній розмір частинок першої фракції знаходиться в межах 27...200 нм, що є також прийнятним для використання в цементних системах. Відмічено, що всі дисперсії з різним вмістом наночастинок є досить стабільними, не виявлено осідання або агломерації ВНТ, з часом характеристики не змінюються.

Дослідження кінетики зміни міцності при стиску та згині зразків цементного тіста, модифікованого дисперсією пластифікатора Sika Plast-520 з різним вмістом ВНТ наведені на рис.3.

З отриманих даних видно, що введення ВНТ у цементну систему підвищує механічні показники наномодифікованих зразків порівняно з контрольними, і найвищими вони є для складу з вмістом ВНТ 1%: міцність при стиску збільшується на 56 %, а при згині - на 22 % після 28 діб твердіння. Причому виявлена тенденція спостерігається вже на 7 добу твердіння та зберігається протягом всього часу твердіння.



**Рисунок 3.** Кінетика набору міцності при стиску (а) та при згині (б) зразків портландцементного тіста, модифікованого дисперсією полікарбоксилатного пластифікатора Sika Plast -520 з різним вмістом нанотрубок

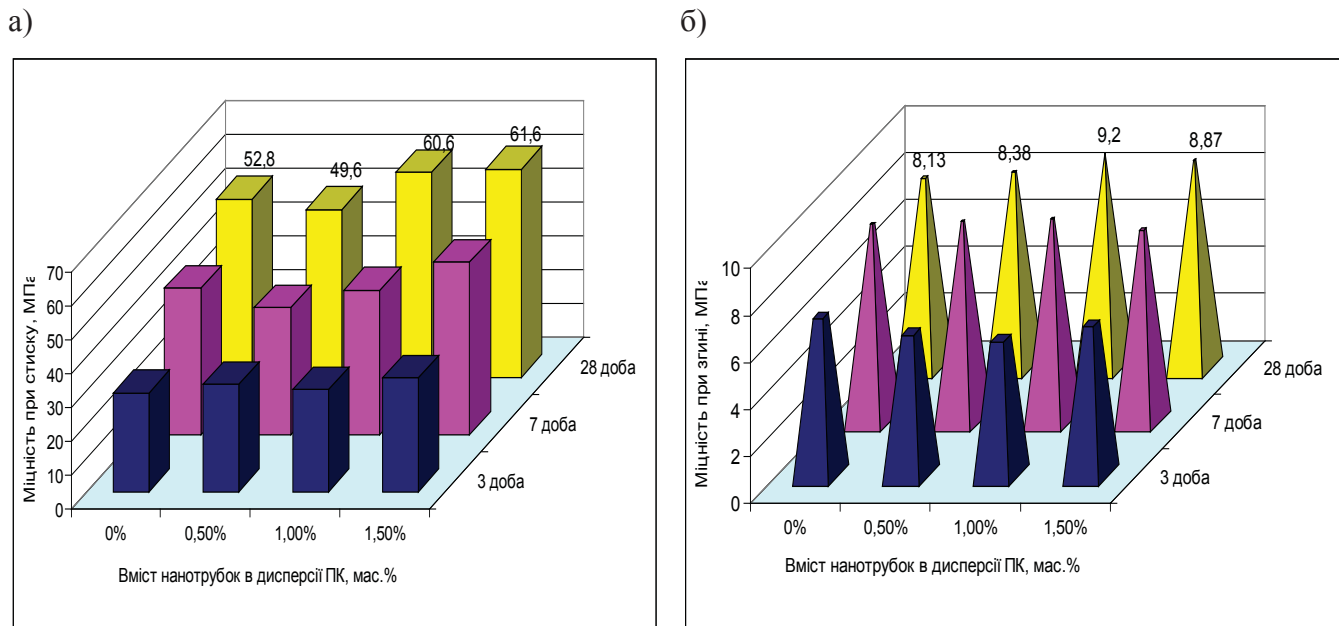
Підтвердилося твердження авторів [6,7] про підсилюючий пластифікуючий ефект для добавок в присутності вуглецевих нанотрубок. Пластичність цементного тіста з добавкою пластифікатора та ВНТ у кількості 1,0 % при однаковій витраті води та добавки підвищилась на 5-10%.

Зміна міцності цементно-піщаних зразків (рис.4) підтверджує тенденцію підвищення механічних властивостей при збільшенні вмісту ВНТ до 1%, але приріст міцності вже не є таким значним. Так, міцність при стиску збільшилась на 15% порівняно з бездобавочним складом, а при згині - на 13%. Отримані результати підтверджують тезу про найкращу роботу нанооб'єктів у матриці з близькими розмірами - в межах мікрметра: в разі збільшення розмірів частинок до міліметрового рівня ефект від введення наномодифікаторів знижується і навпаки.

Оптимальний склад цементно-піщаної композиції з пластифікуючою полікарбоксилатною добавкою та ВНТ в кількості 1% було нанесено на бетонну основу та досліджено водопоглинання покриття з використанням трубки Карстенса за ДСТУ Б.В.2.7-126:2011. Через 24 години водопоглинання склало 0,4-0,6 мл, в той час як покриття без добавки ВНТ характеризувалось

капілярним водопоглинанням в межах 1,5-1,8 мл.

Отриманий показник є досить високим для гідроізоляційних покриттів, проте підвищити його можливо за рахунок створення більш компактної упаковки частинок в системі «цемент-дрібний заповнювач» та досягнення безперервного гранулометричного складу покриття, що й буде предметом подальших досліджень.



**Рисунок 4.** Кінетика набору міцності при стиску (а) та при згині (б) зразків цементно-піщаного розчину, модифікованого дисперсією полікарбоксилатного пластифікатора Sika Plast -520 з різним вмістом нанотрубок

## ВИСНОВКИ

1. Показана можливість модифікації цементної матриці багат шаровими вуглецевими нанотрубками, диспергованими в розчині полікарбоксилатного пластифікатора Sika Plast- 520.
2. Досліджено стабільність дисперсій з використанням лазерно-кореляційної спектроскопії та виявлено, що всі дисперсії є стабільними в часі, а розмір частинок в дисперсії з вмістом 0,5% ВНТ становить 69 нм, а 1,0% ВНТ – 88 нм.
3. Встановлено, що вміст вуглецевих нанотрубок у кількості 0,5...1,0% дозволяє підвищити міцність цементного тіста при стиску на 55% , а при згині – на 22%.
4. Досліджено фізико-механічні властивості цементно-піщаних розчинів, модифікованих дисперсіями пластифікатора Sika Plast- 520 з різним вмістом ВНТ та виявлено, що тенденція підвищення міцності при введенні ВНТ зберігається, з найкращі показники характерні для зразків з вмістом 1% ВНТ в дисперсій пластифікатора. Показники міцності при стиску зразків оптимального складу на 15%, а при згині - на 13% перевищують показники контрольних складів.
5. Досліджено капілярне водопоглинання зразків покриття оптимального складу (вміст ВНТ в дисперсії пластифікатора 1%) та виявлено, що показник є вищим порівняно з контрольним складом на 15-20%.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Middendorf B. Nanoscience and nanotechnology in cement materials / B. Middendorf, N. B.Singh // Cement International. – 2008 – № 1 – P. 56–54.
2. Campillo I. High performance nanostructured materials for construction / I. Campillo, J. S.Dolado, A. Porro // Nanotechnology in construction RSC publications . – 2004. – P. 215 –225.

4. Koward T. Influence of surface modified carbon nanotubes on ultra high performance concrete. / T. Koward // Proc. Int. Symp. Ultra High Performance Concrete, Kassel . 2004. P.195 – 202.
5. Ваучский М. Н. Направленное формирование упорядоченной надмолекулярной кристаллогидратной структуры гидратированных минеральных вяжущих/ М. Н. Ваучский // "Вестник гражданских инженеров". – 2005. – № 2. – С. 44–47.
6. Пономарев А. Н. Синергизм наноструктурирования цементных вяжущих и анизотропных добавок /А. Н. Пономарев // Индустрия. – 2005. – № 2. – С. 7–8.
7. Юдович М. Е. Наномодификация пластификаторов. Регулирование их свойств и прочностных характеристик литых бетонов / М. Е. Юдович, А. Н. Пономарев// Стройпрофиль. – 2007. – № 6. – С. 49–51.
8. Шлакомістки цементу, модифіковані цеолітами, як основа для отримання гідроізоляційних розчинів /Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Бондар К.В., Марцих А.С.// Вісник ДонДАБА, Зб. наук. праць „Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд”, Том І, Випуск 2010-5 (85), Мокіївка, ДонДАБА, 2010.- С. 102-108.
9. Пушкарьова К.К. Гідроізоляційні покриття проникної дії з покращеними експлуатаційними властивостями /Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Бондар К.В.// Зб.наук. праць «Ресурсоекономічні матеріали, конструкції, будівлі та споруди», вип. Рівне, НТБГ, 2011.-С. 125-131.
10. Structure and resistance of the Al-C nano-composite material / S.L. Revo, Yu I. Sementsov, F.V. Lozovii, E.A. Ivanenko, L. Druga // Heat treatment and surface engineering. – 2008. – Vol. 8, № 2. – P. 3-17.

УДК 691.175:666.96+541.1

# **ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫЕ РАСТВОРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ**

© Пушкарёва Е.К., Суханевич М.В., Марцих А.С.

В статье исследуются физико-механические свойства портландцементных композиций, модифицированных углеродными нанотрубками, диспергированными в раствор пластификатора поликарбоксилатного типа. Показано положительное влияние наномодификаторов на механические свойства цементного теста и цементно-песчаных растворов, а также прогнозируемую эффективность использования наномодифицированных покрытий для гидроизоляции бетонных поверхностей .

**Ключевые слова:** портландцемент наномодифицированный, углеродные нанотрубки, поликарбоксилатный пластификатор, стабильность дисперсии, механические свойства, гидроизоляционные покрытия.

UDC 691.175:666.96+541.1

# **PORTLAND CEMENT MORTARS MODIFIED CARBON NANOTUBES AS A BASE OF WATERPROOFING COATING**

© Pushkareva E.K., Suhanevich M.V., Marzikh A.S.

The article investigates physical properties portland cement compositions, modified carbon nanotubes, dispersed in a solution of the polycarboxylate-type plasticizer.

Are shown a positive effect of nanomodifiers on the mechanical properties of the cement paste and cement mortars , as well as the predicted efficiency of nano-modified coatings for waterproofing concrete surfaces.

**Keywords:** nano-modified Portland cement, carbon nanotubes, polycarboxylate plasticizer, dispersion stability, mechanical properties, waterproofing coating.