

**ТЕХНОЛОГІЯ ПРИГОТУВАННЯ СУМІШЕЙ ЯК МЕТОД ВПЛИВУ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЦЕМЕНТУ І ВОДНОЇ ПОЛІУРЕТАНОВОЇ ДИСПЕРСІЇ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СМЕСЕЙ КАК МЕТОД ВЛИЯНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТА И ВОДНОЙ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ ДИСПЕРСИИ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

**MIXING TECHNOLOGY AS A METHOD OF INFLUENCE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON CEMENT AND WATER POLYURETHANE DISPERSION WITH CARBON NANOTUBES**

**Суханевич М.В., к.т.н., доц. Устименко М.Є., асп. (Київський національний університет будівництва і архітектури)**

**Суханевич М.В., к.т.н., доц. Устименко М.Е., асп. (Киевский национальный университет строительства и архитектуры)**

**Sukhanevych M.V., candidate of technical sciences Ustyomenko M.E., post graduate student (Kyiv National University of Construction and Architecture)**

**Наведені результати досліджень механічних властивостей композицій на основі двох типів цементів і водних поліуретанових дисперсій, та дисперсій з вуглецевими нанотрубками за різними технологіями приготування сумішей.**

**Приведены результаты исследований механических свойств композиций на основе двух типов цементов и водных полиуретановых дисперсий и дисперсий с углеродными нанотрубками, приготовленный разными способами**

**The results of investigations of the mechanical properties of the compositions based on two types of cements and water polyurethane dispersions and dispersions with carbon nanotubes prepared in different ways**

**Ключові слова:**

**Цементна композиція, водна поліуретанова дисперсія, вуглецеві нанотрубки, механічні властивості, тріщиностійкість**

Цементная композиция, водная полиуретановая дисперсия, углеродные нанотрубки, механические свойства, трещиностойкость  
Cement composition, the water polyurethane dispersion, carbon nanotubes, mechanical properties, crack resistance

**Вступ.** Зважаючи на величезні витрати коштів при будівництві відповідальних масштабних споруд, шляхами підтримання їх на належному рівні є проведення профілактичних заходів щодо обробки поверхні захисними покриттями [1].

Останнім десятиліттями розроблено та широко використовуються в будівництві різноманітні цементні та цементно-полімерні розчини, виготовлені за технологією сухих будівельних сумішей, завдяки високим механічним та технологічним характеристиками, зручності приготування, нанесення та достатній довговічності.

Для конструкцій, які працюють в умовах впливу динамічних навантажень використовують еластичні двокомпонентні суміші, що складаються з сухої частини (цементу, піску) та рідкої частини (акрилових, стирольних латексних емульсій) [2]. Як правило, полімерні компоненти є достатньо дорогими та підвищують вартість гідроізоляційних матеріалів приблизно у 2 рази порівняно з жорсткими однокомпонентними сумішами. Як альтернативу акриловим полімерами можна запропонувати водні поліуретанові дисперсії нанорозмірного масштабу, що розроблені в Інституті Хімії Високомолекулярних Сполук НАН України [3].

Двокомпонентні поліуретанові матеріали більше 50 років використовують в будівництві, зокрема в поверхневій та об'ємній гідроізоляції бетону, завдяки високій атмосферо-, зносо-, корозійній стійкості, водонепроникності, довготривалій пружності [4, 5]. Проте такі матеріали мають суттєві недоліки: високу вартість, короткий термін експлуатації та токсичність.

У відповідності до жорстких норм екологічного законодавства, прийнятих у провідних країнах світу стосовно емісії летких органічних сполук, було винайдено водні поліуретанові дисперсії, що є економічними (низька вартість, однокомпонентність), екологічно чистими та безпечними. Розроблені колоїдні розчини мають розмір частинок до 86 нм, характеризуються високою молекулярною масою при низькій в'язкості [6].

До прогресивних технологій XXI століття відносять нанотехнології, які застосовують у виробництві будівельних матеріалів, зокрема, цементів [7]. Однією з поширених нанодобавок вчені вважають вуглецеві нанотрубки - найперспективніші сучасні матеріали, здатні покращити механічні та спеціальні властивості цементних композитів (заростання тріщин, рівномірне розподілення напружень тощо) [7].

Модифікація будівельних матеріалів на наномасштабному рівні забезпечується також розробкою нових добавок, таких як

суперпластифікатори, наночастинки, наноарматура або комплексні органо-мінеральні речовини [8]. В цьому напрямку використання в якості компонентів цементних композицій нанорозмірних водних поліуретанових дисперсій у поєднанні з вуглецевими нанотрубками є ще одним напрямком розвитку прикладних нанотехнологій для одержання захисних покриттів на основі цементів.

**Метою роботи** є дослідження фізико-механічних властивостей цементних композицій на основі двох типів цементів та 1% водних поліуретанових дисперсій (ВПУД), та дисперсій з вуглецевими нанотрубками, встановлення раціональної технології поєднання сухих та рідких компонентів з метою отримання міцних, водонепроникних, тріщиностійких матеріалів.

**Методика досліджень.** В роботі використовували бездобавочний портландцемент ПЦІ-500,шлакомісткий цемент ПЦ-П АШ 400, водна поліуретанова дисперсія концентрацією 25%, водна поліуретанова дисперсія з вуглецевими нанотрубками концентрацію 20,6% з вмістом нанотрубок 0,1% від кількості сухої речовини. Дисперсії були синтезовані в Інституті Хімії Високомолекулярних Сполук НАН України (м.Київ) під науковим керівництвом д.т.н. проф.Савельєва Ю.В.[3].

Для введення наномасштабної рідини використовували два способи: за першим вихідну поліуретанову дисперсію та дисперсію з ВНТ з вмістом сухої речовини 25% і 20,6% відповідно розводили кип'яченою водою до концентрації 1%, витримували 2 години і готували цементне тісто стандартної консистенції, використовуючи дисперсію як воду замішування. За другим способом вихідну водну поліуретанову дисперсію та дисперсію з ВНТ максимальної концентрації додавали до цементу разом з водою замішування у кількості, необхідній для забезпечення її концентрації 1%. Водопотреба тіста складала 25-26%.

Міцність цементного тіста визначали на зразках-кубах 20x20x20мм та зразках-балочках 10x10x60мм, що випробовувались на гідравлічному пресі та на приладі Міхаеліса [9] відповідно протягом терміну твердіння.

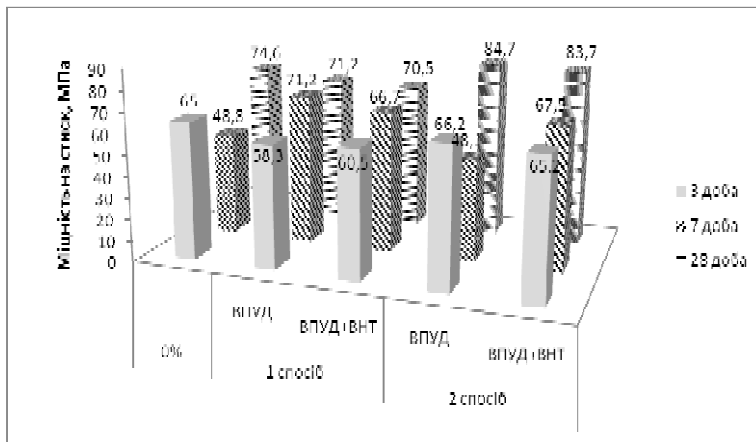
Дослідження тріщиностійкості виконували за способом Р.Левмита [9]: з цементного тіста були виготовлені зразки-кільця внутрішнім діаметром 90 мм та зовнішнім 127 мм висотою кільця 40 мм. В середині кільця розміщували сталевий сердечник, який перешкоджав вільній усадці цементного каменю при його висиханні. Зразок-кільце твердів в умовах 100%-ї вологості протягом 24 годин. Після чого знімалося зовнішнє кільце та зразок разом зі сталевим внутрішнім сердечником продовжував твердіти в нормальних умовах. Для визначення тріщиностійкості фіксували час від моменту зняття зовнішнього кільця до моменту появи тріщини.

**Результати досліджень.** Вибір цементної матриці був зумовлений результатами попередніх досліджень, які демонстрували більшу ефективність

введення нанорозмірних речовин до цементних композицій з вмістом природних або техногенних матеріалів [10].

Дослідження кінетики нарощування міцності цементних композицій на основі портландцементів ПЦІ-500 та ПЦІ-АШ-400 з додаванням 1% водної поліуретанової дисперсії та 1% дисперсії з ВНТ за двома способами їх приготування наведено на рисунках 1 та 2 відповідно.

а)



б)

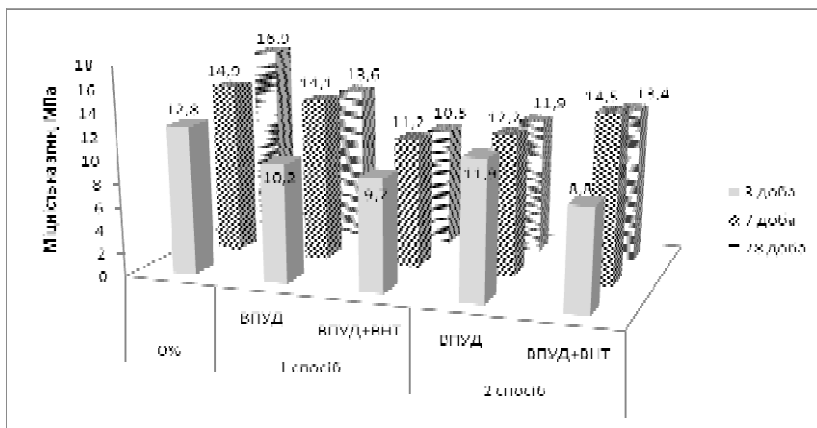
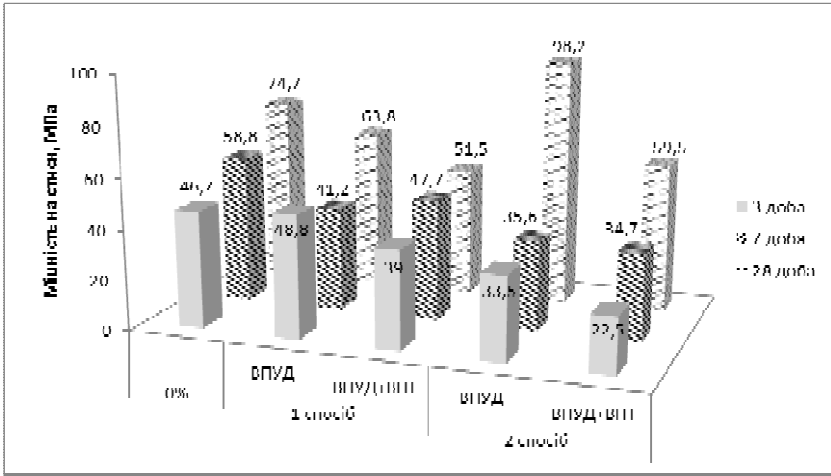


Рис.1. Кінетика набору міцності на стиск (а) та згин (б) зразків цементного каменю на основі портландцементу ПЦІ-500і 1% ВПУД; ПЦІ-500 і 1% ВПУД +ВНТ за різними технологіями приготування та контрольного складу (0% ВПУД)

а)



б)

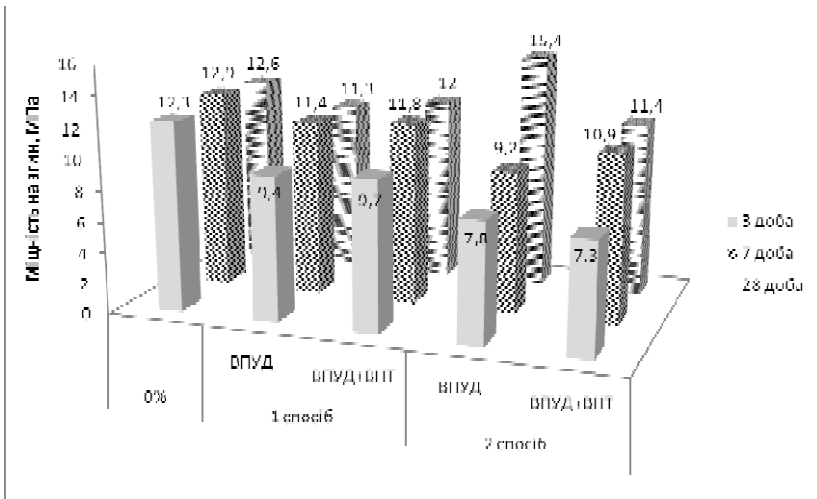


Рис.2. Кінетика набору міцності на стиск (а) та згин (б) зразків цементного каменю на основі портландцементу ПЦ ІІ АШ-40 і 1% ВПУД; ПЦ ІІ АШ-400і1%ВПУД+ВНТ за різними технологіями приготування та контрольного складу (0% ВПУД)

Аналіз отриманих результатів свідчить, що спосіб введення наномасштабної рідкої складової до цементу не чинить суттєвого впливу на зростання міцності зразків, виготовлених на основі бездобавочного цементу

(рис.10, хоча міцність на стиск у віці 28 діб підвищується на 12% за другим способом у порівнянні з контрольним складом на основі цементу і води.

В той же час видно, що на 7 добу твердіння процеси структуроутворення у наномодифікованих цементних композицій протікають швидше, що відбивається на збільшенні міцності на стиск зразків незалежно від технології приготування (на 36...38%), а на згин є навіть меншими від контрольних.

Для зразків на основі ПЦ-П АШ 400 (рис.2) з водною поліуретановою дисперсією спостерігається значне зростання міцності на стиск і згин у проектному віці при ругому введення, хоча початкова міцність (3,7 доба) є меншою від контрольного складу. Присутність ВНТ у водній поліуретановій дисперсії, незалежно від способу її введення, дещо погіршує механічні властивості порівняно з контрольним зразком на основі цементу і води. Проте слід зазначити, що міцність на згин у віці 28 діб зменшується у незначній мірі – на 5...10%, порівняно з міцністю на стиск – на 17...37%.

Аналізуючи результати кінетики набору міцності зразків, що представлені на рис.3 та 4, слід зазначити, що технологія введення ВПУД в цемент в більшій мірі впливає на властивості каменю для немодифікованих дисперсій, в той час як для дисперсій з ВНТ спостерігається погіршення механічних характеристик порівняно з контрольним складом (цемент+вода) та з немодифікованим складом незалежно від технології приготування.

Було досліджено тріщиностійкість цементного тіста за методом Левміта [9]. Дослідження передбачають використання форми-кільця, зовнішнє кільце в якій після твердіння знімається (рис.3,а) та зразок-кільце цементного тіста продовжує твердіти в нормальних умовах до моменту появи тріщини (3,б).

а)



б)



Рис. 3. Форма для визначення тріщиностійкості цементних композицій (а) та зразок після випробування (б)

Результати визначення тріщиностійкості за часом появи тріщини представлено на рис.4.

За отриманими даними можна зробити висновок про вплив на процес утворення тріщин як складу цементної композиції, так і технології її приготування. Виявлено, що наявність у водній поліуретановій дисперсії вуглецевих нанотрубок сприяє підвищенню тріщиностійкості матеріалу, причому процес характерний для цементу з вмістом доменного шлаку до 20% (ПЦ-П АШ 400) в більшій мірі ніж для бездобавочного цементу. Спосіб введення дисперсій з нанотрубками в більшій мірі впливає на час появи тріщин, ніж це виявлено для дисперсій без ВНТ. Дослідами показано, що другий спосіб введення ВПУД з ВНТ є ефективнішим для шлакомісткого цементу.

Вірогідно, отриманий ефект визначається структуроутворюючою роллю ВПУД в цементному камені, впливом ВНТ на зміну морфології новоутворень, що формуються та вибудовуються в певному напрямку розташування в системі.

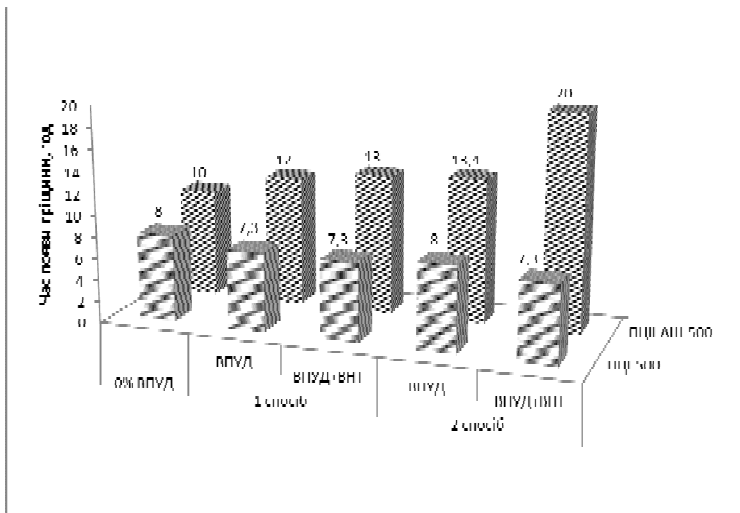


Рис.4. Тріщиностійкість цементних композицій на основі портландцементів різних типів з 1% ВПУД; цементу і 1% ВПУД+ВНТ за різними технологіями приготування та контрольного складу (0% ВПУД)

## Висновки

Показано можливість синтезу на основі водних поліуретанових дисперсій з частинками наномасштабного рівня (86 нм) та водних поліуретанових дисперсій у поєднанні з вуглецевими нанотрубками цементних композицій підвищеної міцності та тріщиностійкості.

Вивчено механічні властивості цементного тіста на основі двох типів цементів: бездобавочного ПЦ-І 500 та з добавкою доменного гранульованого шлаку ПЦ-ІІ АШ 400 і 1% водних поліуретанових дисперсій з вуглецевими нанотрубками за двома способами введення, та встановлено, що для наномодифікованих цементів способ введення не має суттєвого впливу на механічні властивості, окрім бездобавочного цементу ПЦ-І 500, для якого міцність при стиску зросла за 12%, в той час як на згин зменшилась на 20%.

Досліджено кінетику набору міцності цементного каменю з 1% ВПУД та 1% ВПУД з ВНТ за різними способами введення їх в цемент і виявлено, що спосіб введення ВПУД в цемент в більшій мірі впливає на властивості цементу для немодифікованих дисперсій, в той час як для дисперсій з ВНТ спостерігається погіршення механічних характеристик порівняно з контрольним складом (цемент+вода) та з немодифікованим складом незалежно від способу введення.

Вірогідно, модифікація ВПУД вуглецевими нанотрубками в більшій мірі впливають не на механічні, а на деформативні властивості цементних матеріалів.

1. Современныегидроизоляционныематериалы/Войтов А.И.,Козачук В.Л., Лайкин В.В., Шкуратовский А.А.// -Киев:АО“Мастера, 2006. - 192 с. 2. Композиционные материалы на основе полиуретанов: пер. с англ./Подред.Ф.А.Шутова.- М.:Химия, 1982.- 240 с. 3. Липатов Ю.С. Структура и свойства полиуретанов/ Ю.С.Липатов, Ю.Ю. Керча , Л.М. Сергеева. - Киев: Наукова думка, 1990.- 280 с. 4. Полімерсилікатні композиції на основі полізоціанатів для захисту бетонних виробів і споруд//Петрикова Є.М., Шейніч Л.О., Мельник І.В., Капась І.В.// Зб. наук. праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі і споруди».-Рівне, РДТУ, 2001.- Вип.7.- С.64-71. 5.Водные полиуретановые дисперсии, не содержащие растворителя/ А.А.Мищенко, Н.П.Короткова, В.С.Лебедев, Ю.Т.Панов, Е.Є.Кузнецова, В.В.Сафонов//Лакокрасочные материалы и ихприменение (ЛКМ).-2014.-№1-2.-С.18-21. 6. Мищенко А.А. Разработка экологически эффективной полиуретановой дисперсии для водостойких покрытий: дис. ... канд.техн.наук:05.17.06.- М., 2014.- 145 с. 7. Bartos P. J. M. Nanotechnologyinconstruction / P.J.M. Bartos, J.J. Hughes, P. Trtik // RSC publications. – 2004. - P. 150–157. 8. Горшков В.Б. Методыфизико-химическогоанализавяжущихвеществ/ Горшков В.Б.,Тимашев В.В.,Савельев В.Г.//М.:Высшая школа, 1981.– 35 с. 9. Пушкарьова К.К. Особливості процесів структуроутворення гідроізоляційних покриттів, модифікованих нанотрубками // Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С.//Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка – Київ, НДІБМВ, 2014. – Вип. 53. – С. 8-13. 10.Суханевич М.В. Технологічні особливості використання водних поліуретанових дисперсій як складових гідроізоляційнихсумішей на цементній основі// Суханевич М.В., Устименко М.Є.// Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка – Київ, НДІБМВ, 2015. – Вип. 55. – С. 70-76.