



Суханевич М. В.

**Суханевич М. В.**, к.т.н., доцент,  
Київський національний університет будівництва і архітектури,  
03037, м.Київ, Повітрофлотський пр., 31,  
(044) 245-48-31, e-mail: m.suhanevich@ukr.net

**M. Sukhanevych**, PhD (Eng), Associate prof.,  
Kyiv National University of Construction and Architecture,  
Povitroflotskyi pr. 31, Kyiv, Ukraine, 03037,  
Contact tel.: (044) 245-48-31, e-mail: m.suhanevich@ukr.net

## ПОРІВНЯННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ РІЗНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОДОБАВОК ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

### СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОДОБАВОК ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### COMPARISON OF EFFICIENCY OF USE OF VARIOUS CARBON NANOADDITIVES FOR MODIFICATION OF CEMENT COMPOSITE MATERIALS

**Анотація.** В статті проведено порівняння ефективності застосування різних вуглецевих нанодобавок – нанотрубок та терморозширеного графіту- в розчині пластифікатора для модифікації цементних композиційних матеріалів з метою покращення механічних та гідрофізичних властивостей штучного каменя.

**Ключові слова:** композиційна побудова, ієрархічні рівні структури, наномодифікація, вуглецеві нанотрубки, терморозширений графіт, механічні властивості, водопоглинання.

**Анотация.** В статье проведены сравнительные испытания цементных композиционных материалов, наномодифицированных углеродными нанодобавками – нанотрубками и терморасширенным графитом- в растворе пластификатора и показаны пути регулирования основных свойств материалов.

**Ключевые слова:** композиционное построение, иерархические уровни структуры, наномодификация, углеродные нанотрубки, терморасширенный графит, механические свойства, водопоглощение

**Annotation.** In article are carried comparison tests of the cement composite materials nanomodified by carbon nanoadditives – nanotubes and thermoexpanded graphite – in a plastisizer and are shown ways of regulation of the main properties of materials.

**Keywords:** composite construction, hierarchical levels of structure, nanomodification, carbon nanotubes, thermoexpanded graphite, mechanical properties, water absorption.

#### Вступ

Нанотехнології невинно входять в наше життя, займають своє особливе місце в високотехнологічних галузях промисловості, проте такі традиційні виробництва, як будівельні матеріали, не залишилися осторонь. В розвинених країнах фінансують та проводять наукові дослідження, які розкривають механізми впливу наноматеріалів та нанотехнологій на традиційні промислові продукти, це стосується і виробництва різних видів будівельних матеріалів; розчинів, бетонів, кераміки, скла, лаків, фарб, полімерних композитів тощо.

Проте для ефективного залучення потенціалу нанотехнологій і наночастинок для отримання унікальних властивостей будівельних матеріалів слід враховувати певні особливості їхньої композиційної побудови, що базуються на фундаментальних законах взаємозв'язок в системі «склад-структура-технологія-властивості».

Принципи композиційної побудови цементних матеріалів із заданими властивостями традиційно базуються на хімічному та технологічному регулюванні складу портландцементу та виробів на його основі. До першого відносять введення різних мінеральних та полімерних добавок, армуванні системи полімерною фіброю, підбором оптимальної гранулометрії заповнювачів тощо [1]. До другого – застосування різної послідовності введення та перемішування компонентів, обробка суміші у швидкісних змішувачах, вплив на заформовані вироби певних факторів середовища- температурного, електричного, електромагнітного, радіаційного тощо [2].

На сьогоднішній день можливості управління властивостями портландцементів всіма вищезначеними способами майже вичерпані. Кардинально змінити матеріал можуть тільки нові підходи, нові технології, що і привернуло увагу матеріалознавців до нанотехнологій. Проте існує велика проблема, яка сповільнює швидкий розвиток цього напрямку – це висока вартість обладнання, технологічних процесів та самих наноматеріалів. Хоча історія розвитку та впровадження в життя новітніх технічних розробок (наприклад, комп'ютерів) показує, що з часом вони стають досить дешевими і доступними широкому

загалу. Тому вивчення принципів використання наноматеріалів в цементних композитах слід почати вивчати та вдосконалювати вже зараз, не чекаючи їхньої дешевизни.

Авторами близько 5 років проводяться дослідження у напрямку застосування принципів композиційної побудови цементних розчинів спеціального призначення на прикладі гідроізоляційних покриттів, що виготовляють за технологією сухих будівельних сумішей.

Відповідно до загальноприйнятого підходу створення гідроізоляційних матеріалів на цементній основі передбачає модифікацію в'язучої складової мікронаповнювачами неорганічного складу (активними мінеральними добавками) та полімерними добавками у вигляді водних дисперсій або сухих редиспергуючих порошоків [3]. Неорганічні добавки виконують роль регуляторів продуктів гідратації штучного каменя, направлено впливаючи на склад новоутворень, а хімічні – регулюють технологічні властивості матеріалу, що полегшує його застосування. Вказаний принцип побудови відноситься до хімічного та регулює мікрорівень ієрархічної структури штучного каменя.

Також традиційно оптимізується гранулометричний склад дрібного заповнювача у напрямку підбору розміру зерен та заданого співвідношення фракцій у діапазоні 0,16-2,1 мм. Даний принцип оптимізації регулює мезорівень структури.

При вдосконаленні макрорівня треба включити в розгляд оптимізацію гранулометрії крупного заповнювача – щебеня, проте для гідроізоляційних покриттів, застосованих як вторинний гідрозахист існуючих конструкцій, він, як правило, не розглядається.

У відомих підходах до вивчення ієрархічної структури штучного каменя залишається незадіяним нанорівень, що вивчається для частинок розміром 1-100нм (10-9 м). Останні роки у багатьох дослідників саме цей рівень викликає глибокий інтерес і вважається потенційно цікавим в напрямку створення матеріалів з унікальними властивостями [4].

Проводилися роботи по модифікації цементів і бетонів нанодобавками – мікрокремнеземом, колоїдним кремнеземом, нанооксидами алюмінію, титану, заліза тощо, що забезпечувало значне підвищення довговічності бетону [5], зниження загальної проникності, усадки при висиханні, підвищення зносостійкості [6]. Інший напрямком наномодифікації цементної матриці полягає у її наповненні штучно синтезованими вуглецевими нанотрубками (ВНТ) з діаметром, співставним з товщиною шарів С-S-H [4]. Встановлено, що при введенні до складу цементу ВНТ спостерігається підвищення механічної міцності бетонів, тріщиностійкості, динамічної в'язкості, що, на думку авторів, пояснюється ефектом мікроармування штучного каменю [7, 8, 9]. Значний вплив на властивості композиту має також утворення в матриці надмолекулярних структур, оскільки ВНТ виступають центрами синтезу кристалічної фази, а співвідношення кристалічної і аморфної фаз суттєво впливатиме на механічні та термомеханічні властивості нанокомпозиційних систем.

Отже, в побудові цементних матеріалів зі спеціальними властивостями залучення та всебічне вивчення нанорівня ієрархічної структури штучного каменя буде основним напрямком наукових досліджень на найближчі 100 років.

### Мета роботи

Метою роботи є визначення принципів композиційної побудови цементних розчинів із залученням нанорівня ієрархічної структури шляхом використання вуглецевих нанодобавок для одержання водонепроникних, міцних, тріщиностійких та довговічних матеріалів.

### Сировинні матеріали та методи досліджень

Сировинними матеріалами в дослідженнях були обрані: портландцемент марки ПЦ-I 500, портландцемент з добавкою доменного шлаку ПЦ-II АШ 400, добавки модифікатори природного походження: цеоліт (клиноптилоліт) Сокирницького родовища, каолінит Проснянського родовища, бентоніт Дашуковського родовища, Розчини пластифікатора лігносульфонатного з полікарбоксилатними групами (Sika-Plast 520 застосовували у якості дисперсійного середовища для вуглецевих нанодобавок, у якості дрібного заповнювача – кварцовий пісок (фракція <0,63 мм).

В дослідженнях у якості нанодобавок використані неочищені вуглецеві нанотрубки діаметром від 10... 40 нм, довжиною до 2 мкм, питомою поверхнею 200...400 м<sup>2</sup>/г та терморозширений графіт (ТРГ), що має протяжні щілиноподібні і циліндричні дефекти 0,7...20 нм, мікропори пори 0,77...0,92 нм, мезопори 1,2...25 нм, питомою поверхню 35...75 м<sup>2</sup>/г, виробництва заводу ТМ «Спецмаш», м.Київ (рис.1) [10]. Дослідження проводилися за підтримки фахівців Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ в рамках держбюджетної теми за замовленням Держінформнауки № 460- 2013.

Випробування основних властивостей матеріалів здійснювали за стандартними методиками. Склад та структуру продуктів гідратації досліджували з використанням електронної мікроскопії.

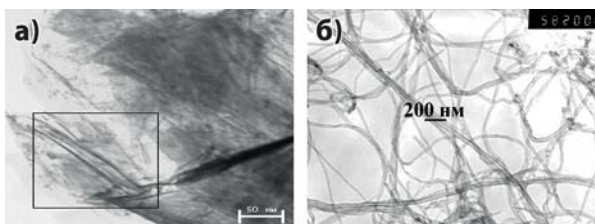


Рис. 1. ТЕМ-зображення луски терморозширеного графіту (а) та вуглецевих нанотрбок (б)

### Результати досліджень та їх обговорення

Створення цементних наномодифікованих матеріалів здійснювали з урахуванням принципів побудови цементних розчинів зі спеціальними властивостями шляхом направлено регулювання всіх рівнів структури штучного каменя та при дотриманні взаємозв'язку в системі «склад-технологія-структура-властивості»:

- регулювання мезорівня – підбір гранулометрії дрібного заповнювача з найбільшою щільністю упаковки зерен;
- регулювання мікрорівня – підбір складу цементної матриці шляхом введення активних мінеральних/техногенних добавок з метою забезпечення синтезу довговічних водонерозчинних новоутворень заданої морфології, а також регулювання співвідношення між кристалічною та гелевидною складовою;
- регулювання нанорівня – підбір типу та форми вуглецевих нанодобавок, що будуть ефективно взаємодіяти зі складовими двох попередніх рівнів, вдосконалення технології їх введення в цементну матрицю з метою регулювання морфології новоутворень та їх розташування в структурі з метою отримання максимально непроникного та мінімально пористого штучного каменя.

В дослідженнях було обрано два найбільш широко вживаних в будівництві типи цементу – бездобавочний ПЦ-I та з 20% додаванням доменного гранульованого шлаку ПЦ-II АШ.

В якості дисперсійного середовища для нанодобавки (ВНТ та ТРГ) застосували лігносульфонатний пластифікатор з ефірами полікарбоксилатів виробництва фірми Sika (Швейцарія) – SikaPlast 520. Нанодобавки представляли собою нанорозмірні частинки вуглецевого складу різної форми – трубки та шаруваті пластинки луски ТРГ. Гомогенне розміщення їх забезпечували при кавітаційному перемішуванні в агрегаті-гомогенізаторі. Для коректного порівняння була обрана однакова кількість нанодобавки в пластифікаторі – 0,5% по масі. Добавку вводили в цементне тісто у кількості 1% від маси в'язучої речовини разом із водою замішування. Результати порівняння механічних властивостей наведено на рисунку 2.

Аналіз графічних залежностей показав, що введення вуглецевих нанотрбок в цементне тісто сприяє підвищенню міцності при стиску на 54% у проектному віці для ПЦ-I 500, і на 47 % для ПЦ-II АШ. Спостерігається стабільне нарощування міцності для двох типів цементів і двох видів нанодобавок, проте для зразків, модифікованих терморозширеним графітом на бездобавочному цементі величина навіть знизилась на 6%, а для цементу з добавкою шлаку-зросла на 37%.

Вивчення зміни міцності при згині зразків показав, що при введенні вуглецевих нанотрбок міцність зросла на 7% незалежно від типу цементу, а для ТРГ міцність зросла на 65 % для бездобавочного цементу та на 17% для цементу з добавкою шлаку.

Отже, висновки з проведених досліджень можна зробити тільки в тому напрямку, що тип цементу та тип вуглецевого наномодифікатора мають вагоме значення для отримання міцного каменя при фіксованому типі пластифікатора та вмісті нанодобавки в ньому. Проте проведеними дослідженнями за останні роки нами показано, що тип пластифікатора (його хімічний склад та будова ланцюга), кількість нанодобавки також є вагомими факторами для управління міцністю. Так було показано, що найкращим дисперсійним середовищем для нанотрбок є меламін формальдегідний полімер, а оптимальний їх вміст становить 1% від маси [11]. В той час як для ТРГ оптимальним

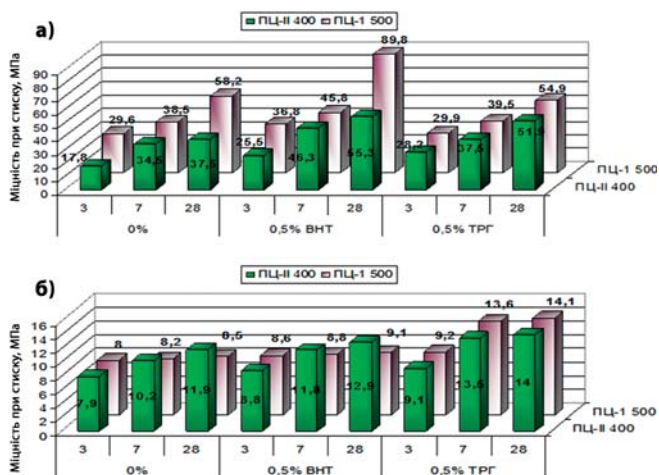


Рис. 2. Кінетика набору міцності зразків цементного каменю на основі двох типів цементів, модифікованих 0,5 % вуглецевими нанодобавками – (BHT та TRG) в розчині пластифікатора Sika-Plast 520

вміст складає 0,25%, що забезпечує значно більший приріст міцності штучного каменя причому на згин, ніж на стиск [12].

Також були проведені дослідження щодо впливу складу та структури активної мінеральної добавки на механічні та гідрофізичні властивості штучного каменя та покриття на його основі та виявлено, що структура подібного за хімічним складом природного алюмосилікату – каркасна або шарувата (цеоліт та бентоніт відповідно), вміст його у складі цементу також є вагомими факторами управління механічними властивостями композиту рис.3.

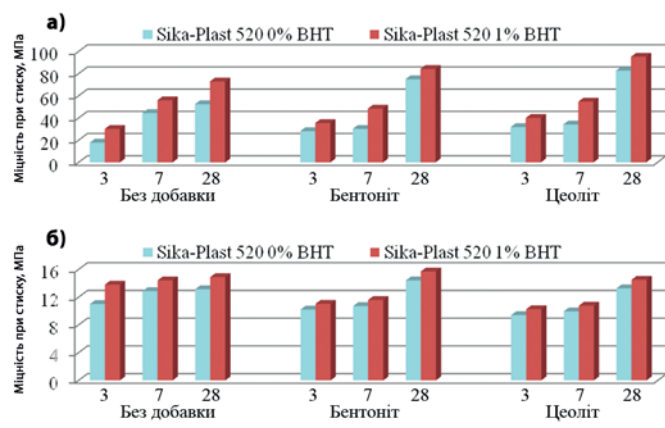


Рис. 3. Кінетика набору міцності на стиск (а) та згин (б) цементного каменю на основі портландцементу ПЦ-II АШ 400, модифікованого природними добавками алюмосилікатного складу та дисперсією 1% вуглецевих нанотрубок у пластифікаторі Sika-Plast 520

Отримані графічні залежності свідчать про певний вплив на механічні властивості цементних композитів при введенні алюмосилікатних добавок при збереженні незмінними всіх інших умов – склад цементу, пластифікатора та нанодобавки, її вміст та вміст мінеральної добавки. Тобто, при зміні хімічного складу цементної матриці наномодифікація також буде мати певні наслідки у вигляді зміни властивостей.

Отже, для підвищення ефективності наномодифікації цементних систем вуглецевими нанодобавками потрібно враховувати наступні хімічні фактори:

- склад цементу;
- склад та структуру активної мінеральної добавки;
- склад полімерного середовища для розміщення наночастинок;
- кількість наночастинок в дисперсії і у цементному композиті відповідно.

І всі вищенаведені фактори впливають на кінцевий результат при вивченні дії хімічно інертного до цементної матриці наномодифікатора. Що ж говорити про дослідження хімічно

активних нанодобавок, отриманих за золь-гель технологіями, які мають близький до цементу склад – оксиди кремнезему, оксиди алюмінію тощо.

Мезорівень цементних композитів, і гідроізоляційних матеріалів зокрема традиційно регулюють шляхом зміни та оптимізації складу піску – як правило із зернами менше 0,63 мм.

Вивчення зразків складу наномодифікований цемент-пісок у пропорції 1:3, що наведено на рисунку 4, свідчить про незначне зростання міцносних властивостей розчину, незалежно від типу нанодобавки. Так міцність на стиск зросла на 4%, а на згин- на 14...20% незалежно від типу цементу та нанодобавки.

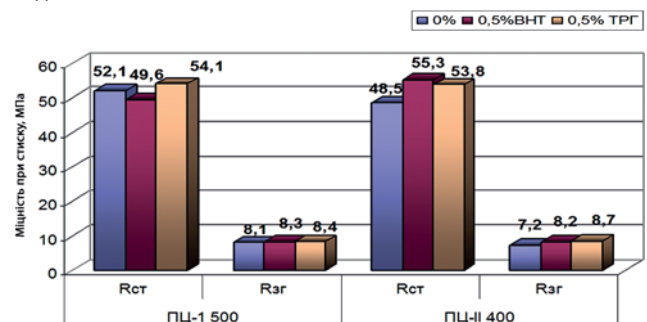


Рис. 4. Міцність зразків цементного розчину на основі двох типів цементів, модифікованих 0,5% вуглецевими нанодобавками – (BHT та TRG) в розчині пластифікатора Sika-Plast 520 у віці 28 діб

Висновок з отриманих даних полягає у тому, що введення дрібного заповнювача майже повністю усуває позитивний вплив наномодифікації композиту на двох близьких рівнях структури – нано- та мікро-. Були проведені роботи по підвищенню його активності [13], та показано, що збільшити механічні властивості та закріпити ефект від наномодифікації цементних систем можливо при заміні частини піску на мелений або механічно активований. Тобто, фізична активація поверхні заповнювача стає фактором, що додатково залучається до побудови ефективного композиту. На нашу думку, використання хімічно активних заповнювачів у наномодифікованих цементних композитах буде вирішувати виявлену проблему та дозволить в повній мірі використати переваги від ефекту наномодифікації.

Також зменшення вмісту інертного кварцового заповнювача у складі композиту до співвідношення з в'язучою речовиною 1:1 або 1:1,5 також усуне небажаний ефект – недостатнє зростання міцності.

Дослідження складу продуктів гідратації наномодифікованого штучного каменя [14] показало, що їх склад не змінюється, проте відмічено зміни в морфології новоутворень, а саме їх більш впорядкованому регулярному розташуванні, орієнтації в просторі. Також відмічено здатність кристалів до зрощення з нанотрубками через певний час твердіння (після 90 діб) [15].

На рис. 5 наведено електронні мікрофотографії поверхні сколу каменя на основі шлакомісткого цементу ПЦ-II АШ400 з водою (а), з дисперсією пластифікатора та 1% BHT (б), цементу з добавкою природного цеоліту, з 0,5% BHT в тому ж пластифікаторі (в) та бентоніту з 0,5% TRG в тому ж пластифікаторі (г) у віці 28 діб. Спостерігається утворення великої кількості голчастих кристалів, що армують штучний камінь, та пластинчастими кристалами, розташованими хаотично. Мікроструктура штучного каменя після 1 року твердіння представлена новоутвореннями, що складають щільну матрицю з регулярно розташованими упаковками низькоосновних гідро-силікатів кальцію, простір між якими хаотично заповнено голчастими етрингітоподібними сполуками. а саме їх регулярному розташуванні, орієнтації в просторі. Також відмічено здатність кристалів до зрощення з нанотрубками через певний час твердіння (після 90 діб) [15].

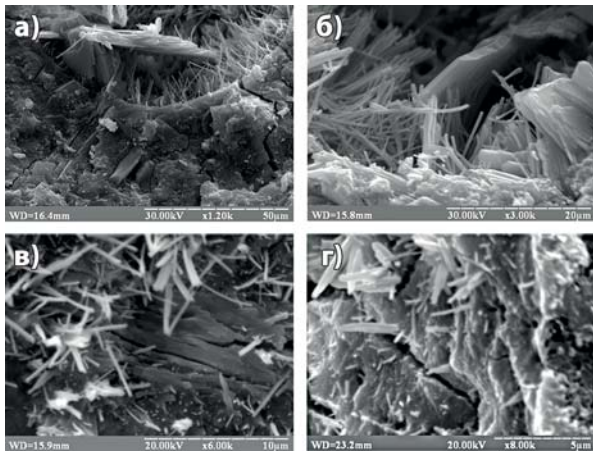


Рис. 5. Фотографії поверхні сколу зразків штучного каменя на основі ПЦ II АШ-400 та води:

- а) з додаванням 1% ВНТ в дисперсії Sika-Plast 520;  
 б) ПЦ-II АШ 400 з добавкою цеоліту та 0,5 % ВНТ;  
 в) ПЦ-II АШ 400 з добавкою 5% бентоніту та 0,5% ТРГ в дисперсії Sika-Plast 520; г) після твердіння 28 діб

Таким чином, проведеними дослідженнями показано, що ефективний процес наномодифікації цементних композитів неможливий без врахування параметрів хімічної активності цементної матриці, вмісту активних мінеральних добавок, природи пластифікатора як середовища для вуглецевих нанодобавок, активності та вмісту дрібного заповнювача. Тобто, регулювання нанорівня стає можливим тільки при залученні та впливі всіх інших рівнів структури, причому чим далі за розмірами

стає рівень тим менших ефект від наномодифікації він спричиняє на композит.

### Висновки

1. Запроновано принципи композиційної побудови цементних композитів, що включали використання крім мікро- та мезорівнів ієрархічної структури ще й нанорівень, що дозволив направлено впливати на морфологію новоутворень у напрямку проектування заданої форми та регулярності розташування агрегатів.

2. Вивчено міцність цементної матриці, представлені елементами різних типів, модифікованих вуглецевими нанодобавками різної форми нанотрубки та ТРГ, дисперговані в пластифікаторі Sika-Plast 520 в кількості 0,5%. Показано, що введення нанорозмірної добавки підсилює міцність матриці у порівнянні зі зразками, в яких відсутні нанодобавки, проте величина зростання коливається залежно від типу цементу та форми нанодобавки.

3. Встановлено, що композиційна побудова нанорівня штучного каменя тісно пов'язано з макrorівнем і вони взаємно впливають один на один: так вміст вуглецевих нанотрубок незалежно від типу пластифікатора створює підсилюючий ефект в цементах з добавками.

4. Формування мезорівня направлено на створення оптимальної безперервної гранулометрії, причому найбільше ефект від наномодифікації відчутний в композитах з активованих помелом дрібним заповнювачем.

5. Встановлено, що активність компонентів цементного композиту на всіх рівнях відіграє визначальну роль у побудові наномодифікованих хімічно інертними вуглецевими добавками матеріалів.

### Література:

- Каприелов С.С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива / Каприелов С.С., Батраков В.Г., Шейнфельд А.В./ Бетон и железобетон.- №6.- 1999.- стр. 6-10.
- Scrivener K.L. Innovation in use and research on cementitious material/ Scrivener K.L., Kirkpatrick R.J. / Cem Concr Res 2008; 38(2): 128–36.
- Лупанов Д. Н. Защита и гидроизоляция бетона: правильный выбор материалов – основная формула успеха /Д.Н.Лупанов / Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2009. – №7 – С.18-19.
- Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии/ Инженерно-строительный журнал, – 2009.- №6, с.19-28.
- Middendorf B. Nanoscience and nanotechnology in cement materials / B. Middendorf, N. B.Singh // Cement International. – 2008 – № 1 – P. 56–54.
- K.Sobolev, M.Ferrada-Gutiérrez. How nanotechnology can change the concrete world: Part 1. Am Ceram Soc Bull 2005; 84(10): 14-7.
- K.L. Scrivener. Nanotechnology and cementitious materials. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction). Prague, Czech Republic; 2009, p. 37–42.
- Sanchez F. Multi-scale performance of carbone microfiber reinforced cement-baed composites exposed to a decalcifying environment/ Sanchez F., Bonwankar A. /Mater Sci Eng A 2010; 527 (13-14): 3151-8.
- Scrivener K.L. Innovation in use and research on cementitious material / K.L. Scrivener, R.J. Kirkpatrick/ Cem Concr Res 2008; 38(2): 128–36.
- 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.
- Пушкарьова К.К. Гідроізоляційні штукатурні розчини на основі наномодифікованих цементів з добавками алюмосилікатів шаруватої будови/ Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С./ Будівельні матеріали, виробництво та снітарна техніка. – Київ, НДІБМВ, 2015. – Вип.55. – С. 42-48.
- Суханевич М.В. Особливості процесів структуроутворення цементних композицій, наномодифікованих терморозширеним графітом /Суханевич М.В., Мала О.В./ Вісник ОДАБА. - Одеса, 2016.- Вип...- С.....
- Пушкарьова К.К. Оптимізація складу механоактивованих цементних композицій, модифікованих вуглецевими нанотрубками// Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С./ Матеріали к международному семинару «Моделирование и оптимизация композитов». – Одесса, 22-23 апреля 2014. – С. 202-205.
- Пушкарьова К.К. Вплив вуглецевих нанотрубок на процеси структуроутворення шлакомісткого цементного каменя // Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С./ Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса, 2015.- Вип. 57. – С. 380-386.
- Пушкарьова К.К. Вплив вуглецевих нанотрубок на морфологію новоутворень шлакомісткого цементу // Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С./ Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса, 2015.- Вип. 60. – С. 237-242.