



УДК 666.972.16

**Габидуллин М.Г.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [gabmah@mail.ru](mailto:gabmah@mail.ru)

**Хузин А.Ф.** – аспирант

E-mail: [airat.khuzin@mail.ru](mailto:airat.khuzin@mail.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

**Сулейманов Н.М.** – доктор физико-математических наук, профессор

**Тогулев П.Н.** – кандидат физико-математических наук

**Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского**

### **ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОМОДИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

#### **АННОТАЦИЯ**

Выявлена оптимальная методика приготовления наномодификата. Разработаны состав и технология производства наномодифицированной добавки и диапазон оптимальных концентраций углеродных нанотрубок в ней.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** цементный камень, наномодификат, углеродные нанотрубки.

**Gabidullin M.G.** – doctor of technical sciences, professor

**Khuzin A.F.** – post-graduate student

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

**Suleymanov N.M.** – doctor of physics and mathematics, professor

**Togulev P.N.** – candidate of physics and mathematics

**Zavoisky physical-technical institute**

### **THE INFLUENCE OF NANOADDITIVE BASES ON CARBON NANOTUBES TO THE STRENGTH OF CEMENT STONE**

#### **ABSTRACT**

Optimal method of preparing of nanomodified additive is found. Developed composition and manufacturing technology of nanomodified additive and a range of optimal concentrations of carbon nanotubes in it.

**KEYWORDS:** hydrated cement, nanomodified additive, carbon nanotubes.

На сегодняшний день нанотехнологии – базовый приоритет для всех существующих отраслей. Это направление охватило практически все виды человеческой деятельности. Ориентация современных технологий производства строительных материалов на применение наносистем предусматривает использование тех материалов, основные свойства которых сформированы на наноразмерном уровне [1].

Развитие современной техники невозможно без создания материалов с новыми свойствами. Одним из перспективных направлений для решения этих задач является использование углеродных нанотрубок (далее УНТ) и фуллеренов для осуществления направленного структурообразования строительных композитов. Их можно использовать не только как центры кристаллизации, но и как объекты, изменяющие направление и регулирующие скорость физико-химических процессов в твердеющих материалах. Закрытая нанотрубка представляет собой полый объект в виде вытянутого в трубу тора, боковая поверхность которого сложена из шестиугольников как в гексагональной кристаллической решетке графита, а торцы представлены половинками фуллеренов. В настоящее время разработана технология, позволяющая открывать концы нанотрубок и превращать их в миниатюрные капилляры. Они имеют диаметр от одного до нескольких нанометров и длину от нескольких диаметров до нескольких микронов. Достоинства УНТ, являющихся полыми волокнами, – запредельная прочность, превышающая сотни гигапаскалей, и абсолютная

инертность по отношению к любым кислотам и щелочам. К настоящему времени открыто более 30 видов УНТ, большинство из которых может быть использовано для приготовления модифицированных бетонов. Нанотрубки, введенные в бетонную смесь, армируют цементный камень, превращая его в высокопрочный композиционный материал [2].

Ряд работ [3, 4] посвящено модифицированию цементных композиций наночастицами. В работе Перфилова В.А. [5] установлено повышение прочности на сжатие фибробетона на 50 % при его модифицировании нанотрубками с концентрацией 0,002 % от массы цемента.

К сожалению, в опубликованных работах, посвященных применению УНТ в производстве строительных материалов, не приводится описания методики получения УНТ и способа их введения в состав, например, цементных композиций. На сегодняшний день не разработана технология ввода УНТ в состав цементных композиций, отсутствует промышленное оборудование, позволяющее точно дозировать малые дозировки УНТ, равномерно распределять их по объему композита.

Одним из факторов, сдерживающих применение УНТ в строительных материалах, является их дороговизна (1-3 \$ США), связанная со сложностью их производства, неразвитостью рынка, отсутствием рентабельного тоннажного производства [6].

Известно несколько способов производства УНТ, один из которых представлен ниже.

### Метод приготовления УНТ, использованный в исследованиях

Метод химического осаждения из паровой фазы (Chemical Vapour Deposition – CVD) основан на том, что источник углерода, например, метан, ацетилен или монооксид углерода, подвергают высокотемпературному нагреву для того, чтобы расщепить углеводородную молекулу и получить реакционно-активный атомарный углерод (рис. 1). Далее происходит его распыление над разогретой подложкой, покрытой катализатором (обычно это переходные металлы Fe, Co, Ni и др.), на котором осаждается углерод.

Углеводород (ацетилен) с потоком гелия поступает в кварцевый реактор. В зоне печи предварительного нагрева он прогревается до температуры ~ 250 °С, при которой происходит испарение углеводорода. Далее он попадает в зону печи пиролиза с температурой 500-800 °С, где происходит полное разложение углеводорода до отдельных атомов углерода.

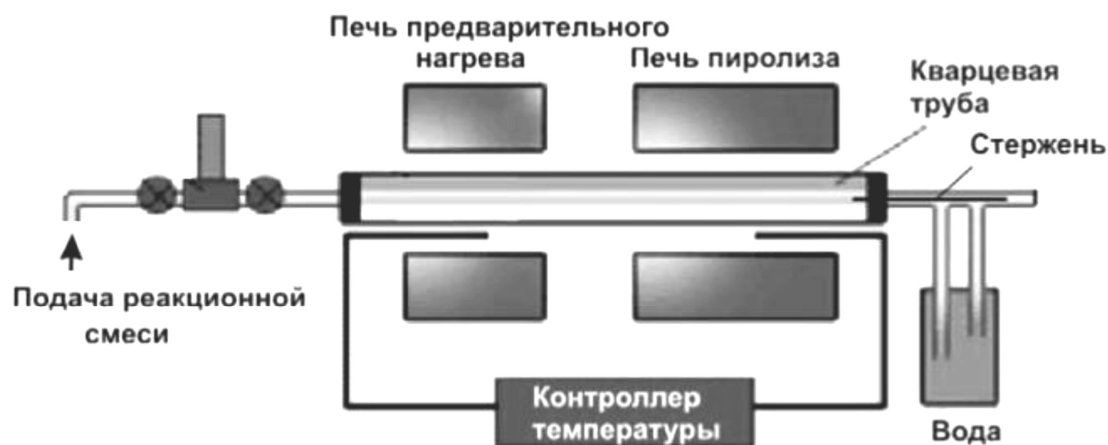


Рис. 1. Схема установки каталитического пиролиза углеводородов

Процесс роста нанотрубок заключается в растворении атомов углерода в наноразмерных кристаллитах, образованных на поверхности металла. После достижения насыщения углерод выделяется из металлического нанофрагмента с образованием характерной для роста углеродных структур шапки с последующим ростом стенок трубки [7]. Далее возможны два варианта развития событий: если адгезия перенасыщенной наночастицы металла меньше определённого значения, то она отрывается от подложки и, поднимаясь вверх, образует на конце трубки частицу металла. При значительной адгезии наночастиц металла она остаётся на подложке, а рост углеродных нанотрубок происходит вверх с её поверхности.

Независимо от метода синтеза углеродных нанотрубок, полученные углеродные материалы содержат значительное количество аморфного углерода. Для очистки применяются различные

способы, например высокоэффективный метод ультрацентрифугирования. Для массового применения требуются более простые и менее затратные методы, такие как обработка кислотами. Для получения наномодификата (премиксинга) исходные наноматериалы были подвергнуты очистке в растворе химически чистой азотной кислоты, смешанной в пропорции 3:1 с водой. Затем кислота была выпарена, а оставшиеся УНТ промыты дистиллированной водой и высушены. Достоинством данного метода является одновременная очистка и активация нанотрубок, заключающаяся в присоединении карбоксильных групп к поверхности углеродных нанотрубок (рис. 2).

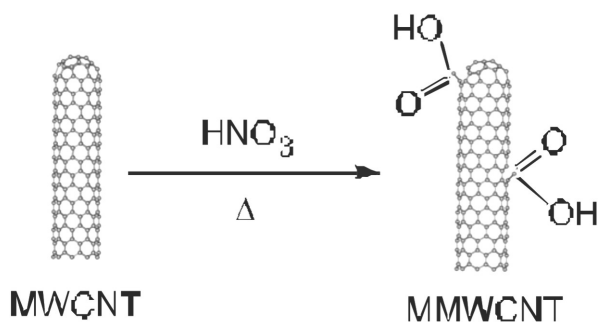


Рис. 2. Активация углеродных нанотрубок термообработкой в азотной кислоте:

MWCNT – многостенная углеродная нанотрубка,

MMWCNT – активированная многостенная углеродная нанотрубка

Наличие таких групп на поверхности УНТ повышает их химическую реакционную способность и облегчает функционализацию, то есть присоединение различных веществ для дальнейшей модификации свойств нанотрубок, например, при ультразвуковой обработке в растворе изопропилового спирта (рис. 3).

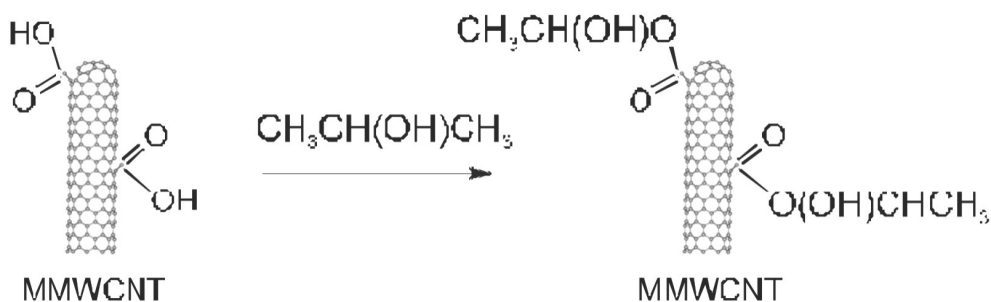


Рис. 3. Функционализация углеродной нанотрубки ультразвуковой обработкой в растворителе:

MMWCNT – активированная многостенная углеродная нанотрубка

### Разработка методики приготовления наноконцентрата

Предложена методика ввода УНТ в состав цементных композитов, заключающаяся в ультразвуковой диспергации и последующем перемешивании исходных компонентов.

Для проведения экспериментов по ультразвуковому перемешиванию УНТ и пластификатора использовался ультразвуковой диспергатор типа УЗД. Взвешивание ингредиентов проводилось на лабораторных весах ВЛО-200-1 ГОСТ 16474-70 с точностью до 0,05 мг.

На первом этапе были проведены эксперименты по сухому перемешиванию углеродных нанотрубок с пластификатором. Эксперименты проводились со значительной концентрацией нанотрубок для облегчения визуального контроля. Для создаваемых композитов было обнаружено, что только ультразвуковая обработка не обеспечивает полное перемешивание композита, поэтому применялось предварительное механическое перемешивание. Экспериментально было доказано, что перемешивание нанотрубок с сухими смесями не позволяет равномерно распределять УНТ по объему смеси.

На втором этапе проводились эксперименты по перемешиванию углеродных нанотрубок и пластификатора СП-1 с добавлением воды. Вода добавлялась в смесь нанотрубок и

пластификатора, затем полученный раствор механически перемешивался и подвергался ультразвуковой обработке. После высыхания на поверхности композита образовалась темная пленка, состоящая из нанотрубок. Наиболее вероятной причиной такого поведения является плохая смачиваемость УНТ водой, поэтому происходит расслоение раствора.

На третьем этапе рассматривалось смешение пластификатора и взвеси нанотрубок в растворителе. Полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке диспергатором до визуальной фиксации равномерного распределения пластификатора и УНТ в растворе.

Результаты анализа позволили сделать вывод о том, что, в отличие от предыдущих этапов, образцы, полученные таким способом, визуально однородны. Для дальнейших исследований использовались композиты, приготовленные по данной методике.

Полученный наномодификат смешивался с цементом до получения однородной массы в течение оптимального времени. В качестве вяжущего использовался Вольский портландцемент марки М500 Д0 Н, в качестве суперпластификатора – добавка СП-1.

Результаты испытаний по определению предела прочности на сжатие образцов-кубиков цементного камня в возрасте 3, 14 и 28 суток приведены в таблице.

Таблица

Данные составов и предела прочности при сжатии наномодифицированного цементного камня

| Состав | Расход материалов, мас. % |      |         | Предел прочности при сжатии, МПа |         |         |
|--------|---------------------------|------|---------|----------------------------------|---------|---------|
|        | Цемент                    | СП-1 | УНТ     | 3 сут.                           | 14 сут. | 28 сут. |
| 1      | 100                       | 1    | 0       | 48,27                            | 63,88   | 111,60  |
| 2      | 100                       | 1    | 0,00005 | 71,20                            | 79,69   | 112,86  |
| 3      | 100                       | 1    | 0,00025 | 80,27                            | 99,06   | 119,02  |
| 4      | 100                       | 1    | 0,0005  | 93,03                            | 108,10  | 143,29  |
| 5      | 100                       | 1    | 0,0025  | 84,72                            | 96,75   | 137,23  |
| 6      | 100                       | 1    | 0,005   | 78,22                            | 88,46   | 135,50  |
| 7      | 100                       | 1    | 0,025   | 71,46                            | 83,34   | 133,96  |
| 8      | 100                       | 1    | 0,05    | 70,00                            | 80,72   | 133,79  |

Результаты экспериментов, представленные в таблице, позволяют сделать вывод о том, что оптимальная концентрация УНТ в наномодификате составляет 0,0025-0,0005 мас. % от расхода цемента. При этом доказано, что введение наномодифицированной добавки с содержанием УНТ 0,0005 % от массы цемента увеличивает предел прочности цементного камня на 93 %, 69 % и 28 % в 3, 7 и 28-суточном возрасте соответственно.

Таким образом, разработаны составы и технология производства наномодифицированной добавки и установлен диапазон оптимальных концентраций УНТ в ней.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лесовик В.С. Наносистемы в строительном материаловедении – прорыв в будущее. // Технолог, 2008, № 8.
2. Композиция для получения строительных материалов: пат. 2281262 Рос. Федерация. № 2005102277/03; заявл. 31.01.2005; опубл. 10.08.2006 [Патент Российской Федерации RU2281262 2005]; Бюл. № 22 (II ч.).
3. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии. // Инженерно-строительный журнал, 2009, № 6. – С. 25-33.
4. Юдович М.Е., Пономарев А.Н., Гареев С.И. Поверхностно-активные свойства наномодифицированных пластификаторов // Строительные материалы, 2008, № 3. – С. 2-3.
5. Перфилов В.А., Алаторцева У.В., Дмитрук М.И., Жога И.Л. Применение модифицирующих нанодобавок для повышения прочности фибробетонов. // Известия вузов. Строительство, 2009, № 8. – С. 17-20.
6. Бурьянов А.Ф. К вопросу модификации структуры и свойств гипсовых материалов углеродными нанотрубками // Материалы XV Академических чтений РААСН – Межд. н/т конф. «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии». Т. II. – Казань, 2010. – С. 272-274.

7. Jung Inn Sohn, Seonghoon Lee, Yoon-Ho Song, Sung-Yool Choi, Kyoung-Ik Cho, Kee-Soo Nam. Patterned selective growth of carbon nanotubes and large field emission from vertically well-aligned carbon nanotube field emitter arrays. // Applied physics letters, 2001, № 7. – С. 901-903.

## REFERENCES

1. Lesovic V.S. Nano systems in building materials – breakthrough in the future. // Technologist, 2008, № 8.
2. Arrangement for construction materials: the patent 2281262 Russian Federation. № 2005102277/03; It is declared 31.01.05; it is published 10.08.06. The bulletin № 22 (II part);
3. Ponomarev A.N. High-quality concrete. Analysis of possibilities and practice of using methods of nanotechnology // Construction Engineering Magazine, 2009, № 6. – P. 25-33.
4. Yudovich M.E., Ponomarev A.N., Gareev S.I. Surface-active properties of nanomodified plasticizer // Construction materials, 2008, № 3. – P. 2-3.
5. Perfilov V.A., Alatortseva U.V., Dmitruk M.I., Zhoga I.L. Application of modifying nano-additives for increased strength of fiber concrete // Proceedings of the universities. Construction, 2009, № 8. – P. 17-20.
6. Buryanov A.F. On the question of modifying the structure and properties of gypsum materials carbon nanotubes // Proceedings XV Academic Readings RAACS – Int. s/t conf. «Achievements and Problems of Materials Science and modernization of the construction industry». P.II. – Kazan, 2010. – P. 272-274.
7. Jung Inn Sohn, Seonghoon Lee, Yoon-Ho Song, Sung-Yool Choi, Kyoung-Ik Cho, Kee-Soo Nam. Patterned selective growth of carbon nanotubes and large field emission from vertically well-aligned carbon nanotube field emitter arrays // Applied physics letters, 2001, № 7. – P. 901-903.