



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.101>  
УДК 691.535.539.2

**В.В. ТРАЧЕВСЬКИЙ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,

e-mail: meches49@ukr.net

ORCID: 0000-0002-3916-9116

**О.М. ФАЙНЛЕЙБ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,

e-mail: fainleib@ua

ORCID: 0000-0001-8658-4219

## **МОДИФІКУВАННЯ ЦЕМЕНТОБЕТОННИХ СУМІШЕЙ ПОЛІМЕРНИМИ ДОБАВКАМИ, СТРУКТУРОВАНИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ**

*Застосування комплексних модифікаторів для цементобетонних сумішей та бетонів набуває все більшої популярності в сучасному матеріалознавстві. У роботі наведені дослідження впливу полімерної добавки, структурованої вуглецевими наноматеріалами, на фізико-механічні характеристики цементобетонних сумішей. Методами ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії встановлено, що використання вуглецевих наноматеріалів значно змінює структуру цементобетонних сумішей. У результаті того, що високоміцний наноматеріал є центром кристалізації новоутворень цементного каменю, формується більш ущільнена армована мікроструктура, що значно підвищує міцнісні характеристики цементобетонних сумішей. Введення до складу цементобетонних сумішей полімерної комплексної добавки призводить до більш високої і тривалої пластифікації, що важливо при виробництві монолітних виробів. Встановлено, що за наявності комплексного модифікатора (полімерна добавка, структурована вуглецевими нанотрубками) відбувається ущільнення кристалічної структури гідросилікатів кальцію, що зумовлює високі фізико-механічні характеристики модифікованих цементобетонних сумішей. Експериментально показано, що добавка діє як прискорювач тужавіння і тверднення цементного тіста, а також покращує його міцнісні характеристики. Загалом для всіх цементобетонних сумішей в наведеному дослідженні спостерігається водоредуруючий ефект від застосування добавки. Водопотреба зменшується на 5 мас. %, при цьому міцність зростає на 19 %. Розроблені рецептури цементобетонних сумішей, модифікованих полімерними добавками, структурованими вуглецевими нанотрубками, з високими експлуатаційними характеристиками.*

**Ключові слова:** цемент, бетон, модифікація, полімерні добавки, вуглецеві нанотрубки.

### **Вступ**

Аналіз тенденцій світового розвитку будівельної галузі свідчить про необхідність збільшення обсягів використання портландцементу та бетонів на його основі відповідно до розвитку економіки, промислового, житлового

та дорожнього будівництва. Широке впровадження цементобетонних сумішей у будівництві зумовлено їхніми універсальними конструкційними та фізичними властивостями, які забезпечують високу міцність, вогнестійкість, здатність протистояти зовнішнім впливам й довговічність зведених будівель і споруд

Цитування: Трачевський В.В., Файнлейб О.М. Модифікування цементобетонних сумішей полімерними добавками, армованих вуглецевими нанотрубками. *Полімерний журнал*. 2022. 44, № 2. С. 101—110. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.02.101>

різних типів. Інтенсивність та багатоплановість у розвитку новітніх технологій виробництва цементобетонних сумішей, як композиційних матеріалів із заданими параметрами, спричинені необхідністю скорочення енерго- та капіталоемності сучасного будівництва згідно з концепцією сталого розвитку, а також створення нових цементобетонних сумішей з покращеними експлуатаційними характеристиками та розширення їх функціонального призначення, що досягається у разі формування на їх основі композиційних матеріалів [1, 2]. Одним із простих і ефективних способів підвищення експлуатаційних характеристик цементобетонних сумішей є розроблення комплексних модифікаторів. При цьому виходять із взаємозв'язку властивостей компонентів модифікаторів, складу цементобетонних сумішей, технологічних факторів, експлуатаційних і кліматичних умов [3–5].

На сьогодні при виробництві цементобетонних сумішей використовують велику кількість сполук, призначених для пластифікації бетонних розчинів. Як правило, комерційні продукти являють собою комплекси з пластифікуючої матриці і різних добавок, що корегують терміни тужавіння і тверднення, швидкість набору міцності і здатність проведення бетонних робіт за мінусових температур [6].

Найбільш поширеними пластифікуючими добавками є поліметиленафталінсульфонати і лігносульфонати [7]. Однак, такі матеріали ефективні за їх високого вмісту, до того ж їх виробництво не екологічне, тому перспективне створення нових екологічно безпечних добавок, ефективних за малих концентрацій, в разі менших у порівнянні з поліметиленафталінсульфонатами, і при цьому здатних поліпшувати експлуатаційні характеристики цементобетонних сумішей. Відомий ряд публікацій [8–10], в яких показана ефективність застосування полікарбоксилату.

Сучасні суперпластифікатори представлені спеціально синтезованими поверхнево активними речовинами на основі полікарбоксилатних естерів. Останнім часом створено новий клас суперпластифікаторів 3-го покоління на основі гідрофільних кополімерів солей (мет)акрилових кислот і естерів (мет)акрилових кислот, які характеризуються значно нижчим дозуванням і мають ще вищий водоредуруючий

ефект. Їх називають «полікарбоксилатними суперпластифікаторами», або «гіперпластифікаторами». Перший відомий з них отриманий кополімеризацією метакрилової кислоти з монометакрилатом метоксиполіетиленгліколю [10].

За рахунок подовження бічних ланцюгів і скорочення основного ланцюга можна цілеспрямовано управляти властивостями полімеру. В ході досліджень [10] було встановлено, що введення полімерного пластифікатора на основі полікарбоксилату дає змогу підвищити ранню міцність бетону, значно знизити витрату води при замішуванні цементу за невеликої кількості введеної добавки, що у свою чергу робить можливим виготовлення високоміцних, високоякісних цементобетонів. Однак пластифікатори на основі полікарбоксилатів не завжди забезпечують необхідне підвищення експлуатаційних характеристик бетонів. Саме тому дослідниками ведуться роботи зі створення комплексних модифікаторів на основі естерів полікарбоксилатів.

Plank та ін. [11, 12] продемонстрували, що кристалізація фаз  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (C-S-H) за наявності суперпластифікаторів полікарбоксилатного типу відбувається за неklasичним механізмом зародження. Дослідженнями [13,14] підтверджено, що за наявності полімерів зародкоутворення C-S-H фази йде неklasичним двоступеневим шляхом через сферичні аморфні зародки, які є місцями кристалізації.

Інноваційним напрямом у технології цементобетонних сумішей є впровадження нанотехнологічних прийомів [15–19]. Ці методи базуються на спрямованому формуванні структури матеріалу як гетерогенної, багатофазної системи складної ієрархії від нано- до макроструктурного рівня шляхом модифікування нанорозмірними частинками в поєднанні з високоефективними полікарбоксилатними пластифікаторами [20, 21].

Велику увагу серед добавок-наномодифікаторів, що покращують властивості цементобетонних сумішей, привертають вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Введення до складу цементобетонних сумішей багаточастинкових ВНТ із діаметром, близьким до товщини шарів нанодисперсних фаз C-S-H, може мати різний вплив на властивості цементного каменя [22–28]. Koward [25] встановив зростання міцності

при введенні у високоякісний бетон незначної кількості багат шарових нанотрубок. Це означає, що ВНТ мають потенціал для зростання міцності бетону, при цьому нанотрубки не сприймаються як арматура у прямому сенсі, а лише як центри, що створюють умови для формування кристалічних новоутворень, які розростаючись і переплітаючись, частково зрощуються та створюють просторову сітку, що зв'язує в єдине ціле цементний камінь [25]. Проте кількість ВНТ відносно об'єму цементного каменя досить незначна (долі відсотка), що викликає певні технологічні труднощі з їх рівномірним розподіленням у цементній матриці.

Дослідниками [29] показано позитивний вплив багат шарових вуглецевих нанотрубок на поліпшення структури цементного каменя, підвищення його тріщиностійкості і динамічної в'язкості, водонепроникності, корозійної стійкості завдяки тому, що ВНТ у матриці виступають як «зародки» кристалів витягнутої форми, регулюють порову структуру, сприяють її упорядкуванню в бік збільшення умовно замкнених мікропор. ВНТ можуть прискорювати гідратацію цементу, сприяти кристалізації гідроксиду кальцію у цементному тісті та підвищувати механічні властивості матеріалів на основі цементу.

Отже, основне завдання наномодифікування – управління процесом формування структури матеріалу «від низу до верху» (від нанорівнів до макроструктури цементного каменя) і кінетикою всього спектра хімічних реакцій, які супроводжують процес тверднення. Так, використання нанодисперсних модифікаторів, дає можливість управляти кінетикою взаємодії між цементом і водою замішування і досягати максимальних позитивних ефектів на стадіях: розчинення цементних зерен, отримуючи задану реологію; колоїдації, забезпечуючи необхідну збереженість рухливості в часі; кристалізації, збільшуючи кількість центрів кристалізації новоутворень і, таким чином, підвищуючи міцність, водо- і морозостійкість бетону. Комплекс фізико-хімічних взаємодій у структурі цементного каменя на нанорівні сприяє проходженню реакцій гідратації, розкриваючи нові закономірності для розуміння природи гідратних фаз, а також розроблення високо функціональних цементобетонних

сумішей [30]. Модифікування цементної суміші передбачає вплив на процеси, що відбуваються при гідратації клінкерних мінералів і структуроутворенні цементної матриці [31, 32].

Проте, не вирішені проблеми дисперсності та однорідного розподілу вуглецевих наномодифікаторів у середовищі цементної матриці через їх підвищену схильність до агломерації, недостатньо високого зчеплення нанотрубок із матрицею, що не дає змоги повністю використовувати їх високий модуль пружності.

Отже, розробка комплексних модифікаторів на основі полікарбоксилатних пластифікаторів у поєднанні з вуглецевими наноструктурами для покращення експлуатаційних характеристик цементобетонних сумішей є актуальним завданням для сучасного матеріалознавства.

Метою роботи було проведення експериментальних досліджень з оцінювання впливу комплексної полімерної добавки на основі суперпластифікатора (полікарбоксилату), армованого вуглецевими нанотрубками, на фізико-механічні характеристики цементобетонних сумішей.

## Експериментальна частина

Як в'язуче використовували портландцемент марки М500 (ВАТ «Івано-Франківськцемент»), дрібний заповнювач – пісок річковий з модулем крупності  $M_{кр} = 1,89$ , великий заповнювач – гравій річковий фракції 5–20 мм. Як полімерну добавку використовували Ethacryl HF (Франція) з класу полікарбоксилатів (рис. 1).

Комплексний модифікатор отримували диспергуванням вуглецевих нанотрубок у водному середовищі за допомогою ультразвукового диспергатора (частота 22 кГц) протягом 10–20 хв.

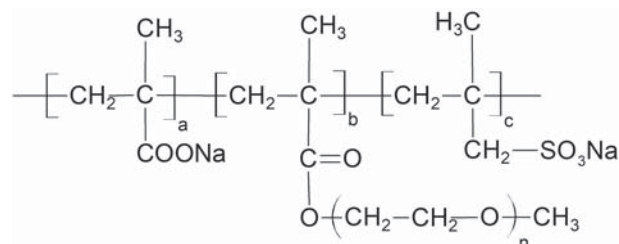


Рис. 1. Структурна формула суперпластифікатора Ethacryl HF ( $a:b:c = 6:1:0-5$ ,  $n = 1-100$ )

із поступовим додаванням необхідної кількості полімерного суперпластифікатора, що забезпечує рівномірне розподілення наночастинок у розчині. Комплексний модифікатор вводили у воду замішування, де попередньо перемішували до моменту введення в цемент. Перемішування компонентів суміші здійснювали механічно за допомогою міксера протягом 120 с. Після цього отриману суспензію вводили в цемент, перемішували і отримували цементне тісто за певної концентрації полімерної добавки ( 4,5 мас. %) і вуглецевих нанотрубок ( 0,1 або 0,5 мас. %) щодо кількості цементу. Лабораторними дослідженнями було встановлено, що концентрація ВНТ менше 0,1 мас.% не дає бажаного результату. Напевно, у системі не утворюється каркас з ВНТ, що не забезпечує необхідного покращення характеристик цементобетонної суміші. При концентрації понад 0,5 мас.% ВНТ значно зростає в'язкість полікарбоксилатного полімеру, що приводить до проблем диспергації ВНТ.

Для армування цементних матриць використовували багат шарові ВНТ, синтезовані методом каталітичного CVD-синтезу [33, 34] із використанням трикомпонентних залізо-вмісних каталізаторів [35]. На рис. 2 наведені ТЕМ мікрофотографії вихідних ВНТ, отримані за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-100CXII ( прискорююча напруга 100 кВ, роздільна здатність 2,04 А). Зовнішній діаметр ВНТ становив 10–40 нм, питома поверхня становила 200–400 м<sup>2</sup>/г і насипна густина 20–40 г/дм<sup>3</sup>.

Реєстрацію ІЧ-спектрів зразків здійснювали на Фур'є ІЧ-спектрометрі фірми Perkin-Elmer, модель Spectrum 65, за допомогою приставки НПВО Miracle ATR (кристал ZnSe) в області 4000–600 см<sup>-1</sup>, для кожного спектра було усереднено 20 послідовних сканів. Запис

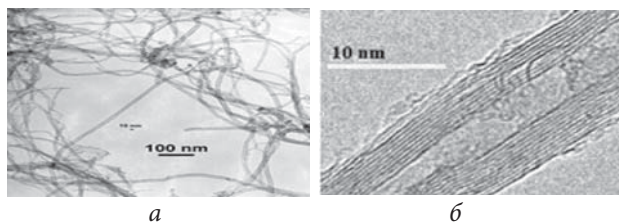


Рис. 2. ТЕМ мікрофотографії вихідних багат шарових вуглецевих нанотрубок

і віднімання фонового спектра проводили автоматично.

Стійкість зразків до термоокисної деструкції визначали за допомогою методу термогравіметричного аналізу (ТГА) на дериватографі фірми «МОМ» марки «Q-1500» (Угорщина) в атмосфері повітря в інтервалі температур від 20 до 1000 °С за швидкості нагрівання 10 °С/хв. (маса зразків становила 100 мг).

Фізико-механічні випробування цементобетонних сумішей здійснювали згідно з ДСТУ Б.В. 2.7-187:2009, ДСТУ Б.В. 2.7-188:2009 і ДСТУ Б.В.2.7-214:2009, які охоплювали визначення густини, термінів тужавіння цементного тіста, границі міцності при стисканні. Дослідження цементобетонних сумішей проводили на зразках розміром 2×2×2 см, які випробували на 1, 7 та 28 добу тверднення за нормальних умов (температура 20±3 °С, відносна вологість 60±5 %).

## Результати дослідження та їх обговорення

Портландський цемент – це матеріал, який широко застосовують для виготовлення цементобетонних сумішей і бетону. Мінералогічний склад клінкеру портландцементу поданий в табл. 1.

Властивості цементу зумовлені властивостями мінералогічного складу клінкеру портландцементу:

- трикальцієвий силікат (аліт)  $C_3S$  – зумовлює високі міцність, швидкість твердіння й інші властивості цементу;
- двокальцієвий силікат (беліт)  $C_2S$  – відрізняється повільним твердненням, але надає цементу високу міцність, яка зростає з часом;
- трьохкальцієвий алюмінат (целіт)  $C_3A$  – швидко твердне, але продукти його твердіння мають низьку міцність;
- чотирикальцієвий алюмоферрит - (браун-міллерит)  $C_4AF$  – твердне повільно.

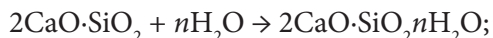
Мінерали цементного клінкеру – це безводні сполуки, оскільки утворилися за високих температур. Взаємодія цементу з водою призводить до виникнення процесів гідратації цементу – реакції приєднання молекул води до цього матеріалу: спочатку без розкладання, а потім з утворенням нових хімічних сполук. Вказані складні процеси визначаються такими реакціями, що

Таблиця 1. Приблизний мінералогічний склад клінкеру портландцементу

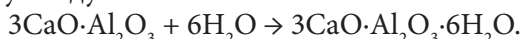
Мінерал	Формула	Позначення	Вміст, мас. %
Трикальцієвий силікат (аліт)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	40–65
Двокальцієвий силікат (беліт)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	15–40
Трикальцієвий алюмінат (целіт)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	5–15
Чотирикальцієвий алюмоферрит (браунміллерит)	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	10–20

відбуваються з основними мінералами цементного клінкеру при з'єднанні з водою замішування:

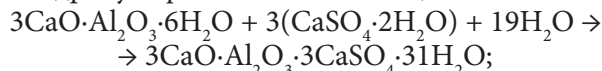
- трикальцієвий силікат (основний мінерал клінкеру) гідролітично дисоціює за реакцією:  
 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  
 - двокальцієвий силікат при взаємодії з обмеженою кількістю води гідратується за таким рівнянням:



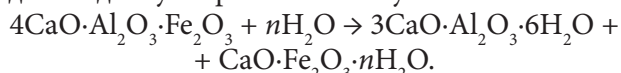
- трикальцієвий алюмінат дуже швидко приєднує воду:



Наявний у цементі гіпс ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вступає в реакцію з гідротрикальцієвим алюмінатом і утворює важкорозчинне новоутворення — гідросульфат алюмінію кальцію:



- чотирикальцієвий алюмоферрит при взаємодії з водою утворює такі сполуки:



Цементний камінь є складною системою, яка включає:

- Каркас кристалічних зростків новоутворень;
- Цементний гель, що перебуває в стадії кристалізації;
- Частки цементного клінкеру, що не прореагували;
- Частишки хімічних добавок;
- Надмірну воду.

З часом у цементному камені збільшується вміст кристалічної фази, зменшується гелієва частина, знижується обсяг зерен клінкеру, що не прореагували.

Застосування у складах цементобетонних сумішей полікарбоксилатних пластифікаторів забезпечило можливість отримання високорухливих (зниження в'язкості) цементобетонних сумішей і бетонів з високими

фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками на рядових портландцементних і заповнювачах за рахунок двох основних ефектів: пластифікуючого та водоредукуючого. У той же час, поряд з очевидними перевагами у практиці отримання високорухливих бетонних сумішей мали місце ряд недоліків. Так, більшість суперпластифікаторів уповільнювали схоплювання та тверднення цементобетонної суміші, особливо за високого їх вмісту. Вирішення завдання отримання високо функціональних швидкотверднучих бетонів із необхідними властивостями значною мірою реалізується завдяки впровадженню нанотехнологічних прийомів, що базуються на цілеспрямованому формуванні структури матеріалу як гетерогенної, багатофазної системи складної ієрархії від нано- до макроструктурного рівня.

Введення ВНТ сприяє з часом у цементному камені збільшенню вмісту кристалічної фази, зменшується гелієва частина, знижується обсяг зерен клінкеру, що не прореагували, що різко підвищує в'язкість системи та приводить до швидкого її затвердіння.

Дослідження впливу полімерної добавки, структурованої ВНТ, на процеси раннього структуроутворення цементобетонної суміші показали, що добавка (табл. 2, зразки 2, 3) прискорює терміни тужавіння композиційного портландцементу на 10–25 хв. Міцність цементного каменю на основі наномодифікованого композиційного портландцементу за концентрації ВНТ 0,1 і 0,5 мас. % у ранній період (через 1 добу) зростає на 29 і 15 % порівняно з сумішшю без добавок і досягає значення 23,7 і 21,2 МПа відповідно; через 28 діб міцність зростає на 19 і 23 % і становить 60,8 і 62,9 МПа відповідно (табл. 2).

Прискорення гідратації композиційних цементобетонних сумішей та підвищення їх

Таблиця 2. Фізико-механічні властивості цементного тіста з комплексною добавкою

№ з/п	Вміст ВНТ, мас. %	Густина, Па·с	Терміни тужавіння, хв.		Міцність на стискання, МПа,		
			Початок	Закінчення	тривалість у часі, діб		
					1	7	28
1	-	27,0	40	95	18,4	28,3	51,1
2	0,1	26,0	15	60	23,7	32,8	60,8
3	0,5	25,6	10	40	21,2	30,4	62,9

Таблиця 3. Результати термогравіметричного аналізу зразків цементного тіста

Концентрація ВНТ, мас. %	Втрата маси цементного тіста в інтервалі температур 110–570 °С, %			Втрата маси цементного тіста в інтервалі температур 570–950 °С, %		
	затвердіння протягом, діб			затвердіння протягом, діб		
	1	7	28	1	7	28
0,0	4,04	5,09	7,95	7,40	9,10	12,12
0,1	3,76	6,93	8,93	7,33	11,12	11,79
0,5	3,79	7,90	9,95	6,47	12,15	11,92

міцності, вказує на взаємодію полімерної добавки на основі суперпластифікатора (полікарбоксилату), армованого ВНТ, з цементобетонною сумішшю, що забезпечує перебіг пуцоланової реакції (зв'язування вільного вапна, що виділяється при твердненні цементу) [1, 41].

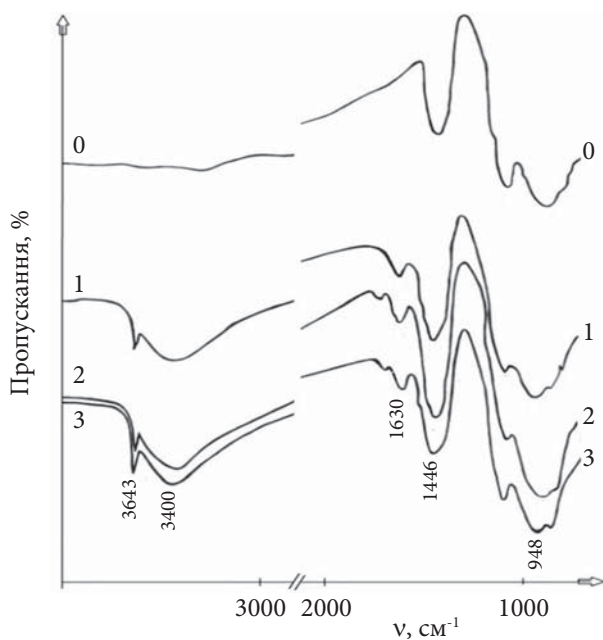


Рис. 3. ІЧ-спектр цементного тіста на 28 добу тверднення: 0 – негідратований цемент; 1 – контрольний гідратований цемент; 2, 3 – гідратований цемент із вмістом 0,1 і 0,5 мас. % ВНТ відповідно

З метою дослідження впливу комплексного модифікатора на властивості цементного каменя проведені дослідження методом ІЧ-спектроскопії. Результати досліджень зразків цементного каменя з комплексною добавкою на основі суперпластифікатора (полікарбоксилату), армованого ВНТ, наведені на рис. 3.

Смуги коливань з максимумами за 3643 і 3400  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ-спектрі модифікованого цементного каменя, зумовлені валентними коливаннями О–Н-груп, аналогічні таким у ІЧ-спектрі контрольного зразка. Смуги в області 890–970  $\text{cm}^{-1}$  відповідають валентним коливанням зв'язків Si–O і Al–O. Зростання інтенсивності смуг поглинання свідчить більшою мірою про збільшення продуктів гідратації цементного клінкеру. Отримані результати ІЧ-спектроско-

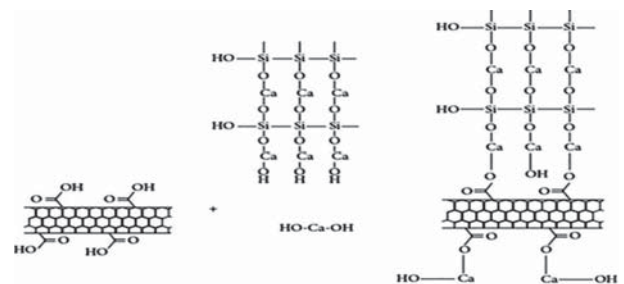


Рис. 4. Схема реакції між карбоксильованими нанотрубками і продуктами гідратації цементу ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та C–S–H) [29]

пії добре узгоджуються з даними робіт [36, 37]. Наявність смуги поглинання за  $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  свідчить про наявність субмікроструктур гідросилікатів, аналогічних мінералам групи тоберморіту ( $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) низькоосновних гідросилікатів кальцію С–S–Н– (I)), вміст яких у зразку з комплексним модифікатором вищий, ніж у контрольному. Смуги поглинання в цих областях вказують на вищий ступінь кристалічності зазначених вище гідросилікатів кальцію за наявності комплексного модифікатора [1, 41]. Більш повний пеперебіг гідратації клінкерних мінералів відбувається за наявності 0,1 мас. % ВНТ.

Отже, використання комплексної полімерної добавки з багатошаровими ВНТ істотно змінює структуру цементного каменя за рахунок спрямованої кристалізації новоутворень на основі гідросилікатів кальцію, прискорює гідратацію силікатних клінкерних мінералів і кристалізацію гідросилікатів, а також основність гідросилікатів кальцію, що, у свою чергу, визначає їхні експлуатаційні характеристики [1, 37, 41].

Отримані за допомогою ІЧ-спектроскопії результати підтверджуються методом визначення втрати маси цементного каменя термогравіметричним аналізом (ТГА) (табл. 3).

За втратами маси в діапазоні температури  $110\text{--}570\text{ }^\circ\text{C}$  загалом можна говорити про кількість утворених продуктів гідратації – гідросилікатів і гідроксиду кальцію, та опосередковано про швидкість гідратації. Зменшення маси в інтервалі температури  $570\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$  дають змогу говорити про кількість утворених кристалічних гідросилікатів [38]. Встановлено, що при структуруванні вуглецевими нанотрубками, збільшуються втрати маси і в інтервалі температури  $110\text{--}570\text{ }^\circ\text{C}$ , що свідчить про прискорення реакцій гідратації усіх клінкерних мінералів.

Отже, за даними ТГА можна зробити висновки, що прискорення тверднення цементів викликано тим, що полімерна добавка, структурована ВНТ, прискорює реакцію гідратації силікатної фази, яка в подальшому, кристалізуючись, утворює кристалічний зросток цементного каменя, а також прискорює утворення низькоосновних гідросилікатів. Основним підтвердженням припущеного механізму дії

полімерної добавки, структурованої ВНТ, є зменшення втрат маси в температурному інтервалі  $550\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$  та збільшення втрат маси в температурному інтервалі  $110\text{--}570\text{ }^\circ\text{C}$ .

Результати досліджень вказують на те, що полімерна добавка на основі суперпластифікатора (полікарбоксилату), армованого ВНТ, прискорює тужавіння і тверднення цементного тіста та посилює міцність цементобетонної суміші. Теоретично можна припустити, що це відбувається за рахунок утворення у цементному камені об'ємної сітки завдяки наявності ВНТ, які є центрами кристалізації гідросилікатів цементного каменя, а також армують і ущільнюють цементний камінь по всьому об'єму.

Такі висновки підтверджуються експериментальними результатами у роботах [29, 39–41]. Для отримання високої дисперсності ВНТ і подальшого рівномірного розподілу їх у цементній матриці проводили ультразвукову обробку ВНТ у розчинах акрилової кислоти. Результати, отримані за допомогою рамановської спектроскопії (РС) і трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), показали, що поліакрилові ланцюги були ковалентно зв'язані з ВНТ, а не адсорбовані [29]. На рис. 4 показана схема взаємодії продуктів гідратації цементу ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та С–S–Н) із карбоксильними групами на поверхні ВНТ.

Отже, можна припустити, що отримуючи дисперсії ВНТ у водному розчині полімерної добавки полікарбоксилатного типу, за вмісту до 5 мас. % залишків акрилової кислоти, методом ультразвукової обробки були отримані стабільні і гомогенні водні дисперсії ВНТ з прищепленими на їх поверхні ланками акрилової кислоти. А це забезпечує більш рівномірний розподіл ВНТ у цементній матриці, а також хімічний зв'язок між ними, що значно покращує експлуатаційні характеристики такої цементобетонної суміші.

## Висновки

1. Показана можливість ефективної модифікації цементобетонної суміші вуглецевими нанотрубками, диспергованими в розчині полімерної добавки полікарбоксилатного типу.

2. З'ясовано, що найкраще на міцність при стиску цементобетонної суміші впливають

дисперсії вуглецевих нанотрубок із вмістом 0,1 мас. % щодо цементу.

3. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що при модифікації цементобетонних сумішей комплексним модифікатором відбувається збільшення продуктів гідратації. Встановлено, що за наявності комплексної добавки на осно-

ві суперпластифікатора (полікарбоксилату), армованого вуглецевими нанотрубками, відмічається вищий ступінь закристалізованості гідросилікатів кальцію, що зумовлює високі фізико-механічні характеристики цементобетонної суміші.

## REFERENCES

1. *Kropyvnytska T.P.* Alkaline-activated composite Portland cements with high early strength and nanomodified concretes on them. Dis. dock. Tech. Sciences, Lviv, 2020: 441.
2. *Rudenko D.V.* Properties of the phase components of the modified cement system. *Teka. Commission of Motorization and Energetics in Agriculture*, 2013, 13(4): 218–224.
3. *Sanytsky M.* Chemical processes causing dissolution of calcium cement minerals. *Building materials and products*, 2016, 4: 34–37.
4. *Bolshakov V. I., Yeliseieva, M. O., Shcherbak, S. A.* Contact strength of mechanoactivated fine concretes from granulated blast-furnace slags. *Science and Transport Progress*, 2014, 5(53): 138–149. doi.org/10.15802/stp2014/29975.
5. *Rudenko D.V.* Concrete based on modified disperse cement system. *Science and Transport Progress*, 2016, 4(64): 169–175. doi.org/10.15802/stp2016/78008.
6. *Sukhanovich M.V.* Features of compositional construction of cement. matrix for waterproofing coatings. “Science Rise”, 2014, no. 5/2(4): 99–107. doi.org/10.15587/2313-8416.2014.33653.
7. *Pukharenko R.R., Ibragimov R.A., Izotov V.S.* The role of complex additives in the production of durable cement composites. Scientific electronic archive <http://econf.rae.ru/article/6987-2015>.
8. *Shumakov I.V., Mikautadze, R.I., Lyakhov, I.I.* Optimization Trends in Forecasting the Duration of Construction. *Scientific Bulletin of Civil Engineering*, 2018, 91(1): 115–121. doi.org/10.29295/2311-7257-2018-91-1-115-121.
9. *Elenova A.A.* Development of a complex additive for accelerated hardening of cement stone. Dis. Cand. of Tech. Sciences M. 2017: 164.
10. *Zakharov S.A.* Optimization of concrete compositions by highly effective polycarboxylate plasticizers. *Building materials*. 2008, no. 3: 42–43.
11. *Kanchanason V., Plank J.* C-S-H – PCE Nanocomposites for Enhancement of Early Strength of Cement. *Proceedings of the 19th International Conference on Building Materials (IBAUSIL 2015)*. Weimar. Germany, 2015. B. 1: 0759–0766.
12. *Kim J. J., Foley E. M., Taha M. M. R.* Nano-mechanical characterization of synthetic calcium–silicate–hydrate (C-S-H) with varying CaO/SiO<sub>2</sub> mixture ratios. *Cement and Concrete Composites*. 2013, 36: 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.10.001>.
13. *Garrault S.* Study of C-S-H growth on C3S surface during its early hydration. *Materials and Structures*. 2005, no. 38: 435–442. <https://doi.org/10.1617/14343>.
14. Hydrate failure in ITZ governs concrete strength: A micro-to-macro validated engineering mechanics model / M. Königsbergera, M. Hlobila, B.Delsauteb et al. *Cement and Concrete Research*. 2018, no. 103: 77–94. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.002>.
15. *Ilerisoy Z. Y., Takva Y.* Nanotechnological Developments in Structural Design: Load-Bearing Materials / *Engineering, Technology and Applied*. 2017, 7, no. 5: 1900–1903. <https://doi.org/10.48084/etasr.1414>.
16. *Middendorf B., Singh N.B.* Nanoscience and nanotechnology in cementitious materials. *Cement international*. 2006, no. 4: 80–86.
17. *Schmidt M.* Nanotechnological improvement of structural materials – impact on material performance and structural design / Schmidt M. et al. *Cement Concrete Composites*. 2013, no. 36: 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.11.003>.
18. Role of Nanotechnology in Concrete a Cement Based Material : A Critical Review On Mechanical Properties and Environmental Impact / R. A. Hitesh, P. Sachin, C. Parikh, J. H. Markna. *International Journal of Nanoscience and Nanoengineering*. 2015, 2, no. ? : 32–35.
19. *Setzer M.J.* From nanoscopic surface science to macroscopic performance of concrete - a challenge for scientists and engineers. *Proceedings of the 17th International Conference on Building Materials (IBAUSIL 17)*. Weimar. Germany, 2009, B.1: 1–12.



20. J. Plank, C. Schroeﬂ, M. Gruber. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: The importance of PEC compatibility with silica flume. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2009, 7, no. 1: 5–12. <https://doi.org/10.3151/jact.7.5>.
21. Sobolev K., Ferrada-Gutiérrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World, *American Ceramic Society Bulletin*, 2005, no. 10: 14–17.
22. Middendorf B. Nanoscience and nanotechnology in cement materials. *Cement International*, 2008, no. 1: 56–54.
23. Pudov I.A. Nanomodification of Portland cement by aqueous dispersions of carbon nanotubes: Abstract. Diss. Cand. Those. Science. - Kazan, KSAS, 2013: 16.
24. Goncharova N.S. Modification of cement stone and contact zone in the structure of concrete with the help of complex additives. Diss. Cand. Those. Science. - Voronezh, VGASU, 2013: 20.
25. Koward T. Influence of surface modified carbon nanotubes on ultra-high performance concrete. *Proc. Int. Symp. Ultra High Performance Concrete*, Kassel. 2004: 195–202.
26. Sementsov Y.I., Kovalska E.A., Kartel M.T. Deagglomeration of carbon nanotubes in aqueous solutions of melaminoformaldehyde, naphthaleneformaldehyde, lignosulfate plasticizers. *Chemistry, physic, surface technology*, 2016, 7, no. 2: 203–213. [doi.org/ 10.15407/Mtp07.02.202](https://doi.org/10.15407/Mtp07.02.202).
27. Sementsov Y.I., Kartel M.T. Influence of small concentrations of carbon nanotubes on structure formation in matrices of different nature. *Chemistry, physics and surface technology*. 2019, 10, no. 2: 174–189. [doi.org/ 10.15407/hftp10.02.174](https://doi.org/10.15407/hftp10.02.174).
28. Kharissova O. V., Martmez L. M., Kharisov B. I. Recent Trends of Reinforcement of Cement with Carbon Nanotubes. Additional information is available, 2016, no. 7. [doi.org/10.5772/62292](https://doi.org/10.5772/62292).
29. Vesmawala G.R., Vaghela A. R. Effectiveness of polycarboxylate as a dispersant of carbon nanotubes in concrete. *Materials Today: Proceeding*. [doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.102](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.102).
30. Olevych Yu. V. High-strength Portland cement compositions and modified high-strength concretes based on them. *Dis. those. Sciences*, Lviv, 2019: 186.
31. Yazdani N., Mohanam V. Carbon nanotube in cement mortar: effect of dosage rate and water-cement ratio. *International Journal of Material Science (IJMSCI)*, 2014, 4(2): 57–67. <https://doi.org/10.14355/ijmsci.2014.0402.01>.
32. Abu Al-Rub, Ashour A.I., Tyson B.M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementations nanocomposites. *Construction and Building Materials*, 2012, 35: 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.086>.
33. Ukrainian Standard: TU U 24.1-03291669-009:2009. Carbon Nanotubes. [in Ukrainian].
34. Sementsov Yu.I., Melezhik A.V., Prikhodko G.P. Synthesis, structure, and physic-chemical properties of nanocarbon materials. In: *Physical Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures*. Kyiv, 2007, 2: 116–125 [in Russian].
35. Patent UA 17387. C01B11 / 00 D01F9 | 12. Yanchenko V.V., Kovalenko O.O., Sementsov Yu.I., Melezhik O.V. Method for obtaining catalysts for chemical vapor deposition of carbon nanotubes. 2006. [in Ukrainian].
36. Mathieu Horgnies, Jeffrey J. Chen, Catherine Bouillon. Overview of the use of Fourier Transformed Infrared Spectroscopy to study cementations materials. *Conference: 6-th Int. Conf. on Computational Methods and Experiments in Materials Characterization, WIT Transactions on Engineering Sciences*, 2013, 77: 98–111. [doi.org/10.2495/MC130221](https://doi.org/10.2495/MC130221). <https://doi.org/10.2495/MC130221>.
37. Mazurak T.A. Nanomodified Portland cement compositions and fast-setting concretes based on them. *Dis. dock. Those. Sciences*, Lviv. 2017: 220.
38. Bernal Susan A., Juenger C. G., Xinyuan K, Matthes W., Lothenbach B, Nele De Belie. Characterization of supplementary cementations materials by thermal analysis *Materials and Structures*. 2017, no. 5: 50–26. [doi.org/10.1617/s11527-016-0909-2](https://doi.org/10.1617/s11527-016-0909-2).
39. Cwirzen A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. *Advances in Cement Research*, 2008, 20, no. 2: 65–73. [doi.org/10.1680/adcr.2008.20.2.65](https://doi.org/10.1680/adcr.2008.20.2.65).
40. Yerushalmi-Rozen R., Szeifery I. Utilizing polymers for shaping the interfacial behavior of carbon nanotubes .S. *Matter*, 2006, 2: 24–28. [doi.org/10.1039/b513344k](https://doi.org/10.1039/b513344k).
41. Adresi M., Hassani A., Javadian S. Determining the Surfactant Consistent with Concrete in order to achieve the Maximum Possible Dispersion of Multiwall Carbon Nanotubes in Keeping the Plain Concrete. *Journal of Nanotechnology*. 2016, 2: 9–15. [doi.org/10.1155/2016/2864028](https://doi.org/10.1155/2016/2864028).

Received 24.01.2022

*V.V. Trachevskyi,*

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,

e-mail: meches49@ukr.net

*O.M. Fainleib*

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,

e-mail: fainleib@i.ua

#### MODIFICATION OF CEMENT-CONCRETE MIXTURES WITH POLYMER ADDITIVES, STRUCTURED CARBON NANOTUBES

The use of complex modifiers for cement-concrete mixtures and concretes is becoming increasingly popular in modern materials science. The paper presents studies of the effect of a polymer additive structured with carbon nanomaterial on the physical and mechanical characteristics of cement-concrete mixtures. IR spectroscopy and thermogravimetry revealed that the use of carbon nanomaterial significantly changes the structure of cement-concrete mixtures. As a result of the fact that high-strength nanomaterial is the center of crystallization of cement stone formations, a denser reinforced microstructure is formed, which significantly increases the strength characteristics of cement-concrete mixtures. Inclusion in the composition of cement-concrete mixtures of polymer complex additives leads to higher and longer plasticization, which plays an important role in the production of monolithic products. It is established that in the presence of a complex modifier (polymer additive structured with carbon nanotubes) the crystal structure of calcium hydrosilicates is compacted, which causes high physical and mechanical characteristics of modified cement-concrete mixtures. It is experimentally shown that the additive acts as an accelerator of hardening and hardening of cement paste, as well as increases its strength characteristics. In general, for all cement-concrete mixtures in this study there is a water-reducing effect of the additive. Water consumption decreases by 5 wt. %, while the strength increases by 19%. Formulations of cement-concrete mixtures modified with polymer additives, structured carbon nanotubes, with high performance characteristics have been developed.

*Key words:* cement, concrete, modification, polymer additives, carbon nanotubes.