ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ФУЛЛЕРОИДНОГО ТИПА

Ю.В. Пухаренко, Д.И. Рыжов, В.Д. Староверов

*Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет (СПбГАСУ),
190005, г. Санкт-Петербург, ул. 2-я Красноармейская, д. 4*

АННОТАЦИЯ. В статье рассматриваются вопросы применения фуллероидных углеродных наночастиц (ФУН) для модификации цементных композитов. В частности, проведен термокинетический анализ для оценки изменения скорости и полноты гидратации цемента при введении наномодификатора. Изучение экзотермических гетерогенных взаимодействий и тепловых эффектов в системе «связующее — вода — наномодификатор» позволяет судить о скорости и глубине гидратации и оценивать степень влияния наномодификатора.

Проведенные исследования выявили увеличение температуры гидратации при введении углеродных наночастиц в цементное тесто с одновременным продлением индукционного периода, что указывает на более полный ход реакций. Это подтверждают результаты качественного рентгеноструктурного анализа. Динамика снижения пиков силиката кальция характеризует полноту гидратации и связывания портландита, что объясняет увеличение прочности модифицированного цементного камня.

Микроструктурный анализ позволил обнаружить характерную для контрольных образцов структуру с большим количеством крупных хаотически расположенных кристаллов, основная масса которых образуется в первый день затвердевания. В тех же условиях модификация цементного камня способствует созданию более плотной пространственной структуры, состоящей из мелких кристаллических гидратных образований. Все это положительно влияет на формирование жесткой матрицы с меньшим количеством пор, что определяет увеличение прочности и долговечности цементного камня и бетона на его основе.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементный композит, углеродные наночастицы, наноструктурное модифицирование, фазовый состав цементного камня, микроструктура цементного камня

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Пухаренко Ю.В., Рыжов Д.И., Староверов В.Д. Особенности структурообразования цементных композитов в присутствии углеродных наночастиц фуллероидного типа // Вестник МГСУ. 2017. Т. 12. Вып. 7 (106). С. 718–723. DOI: 10.22227/1997-0935.2017.7.718-723

PECULIAR PROPERTIES OF STRUCTURAL FORMATION OF CEMENT COMPOSITES IN THE PRESENCE OF FULLEROL TYPE CARBON NANOPARTICLES

Yu.V. Pukharensko, D.I. Ryzhov, V.D. Staroverov

*Saint-Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (SPSUASU),
4 2nd Krasnoarmeiskaya st., Saint-Petersburg, 190005, Russian Federation*

ABSTRACT. The paper deals with the application of fulleroid carbon nanoparticles (FCN) for the cement composites modification. In particular, the thermokinetic analysis was performed to assess the change in the rate and completeness of the cement hydration when the nanomodifier was introduced into it. The study of exothermic heterogeneous interactions and thermal effects in the binder — water — nanomodifier system allows one to estimate the hydration rate and depth and to assess the degree of nanomodifier's influence.

The conducted studies revealed the increase in the hydration temperature when carbon nanoparticles are introduced into the cement dough, while the induction period is prolonged, that indicates a more complete course of the reactions. It is confirmed by the results of qualitative X-ray structural analysis. The dynamics of decrease in calcium silicate peaks characterizes the completeness of hydration and binding of portlandite, that explains the increase in the modified cement stone strength.

Microstructural analysis allows to detect the structure characteristic of control samples with a large number of large chaotically located crystals, the bulk of which is formed on the first day of solidification. Under the same conditions, the modification of the cement stone contributes to the creation of the more dense spatial structure consisting of small crystalline hydrate formations. All that process positively influences the formation of the rigid matrix with a smaller number of pores, which determines the increase in strength and durability of cement stone and concrete on its basis.

KEY WORDS: cement composite, carbon nanoparticles, nanostructural modification, phase composition of cement stone, microstructure of cement stone

FOR CITATION: Pukharensko Yu.V., Ryzhov D.I., Staroverov V.D. Osobennosti strukturoobrazovaniya tsementnykh kompozitov v prisutstvii uglerodnykh nanochastits fulleroidnogo tipa [Peculiar Properties of Structural Formation of Cement Composites in the Presence of Fulleroid Type Carbon Nanoparticles]. Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2017, vol. 12, issue 7 (106), pp. 718–723. DOI: 10.22227/1997-0935.2017.7.718-723

Цементный композит, являясь сложной гидратационной системой, до сих пор остается до конца не изученным объектом. При этом современные методы модифицирования его структуры многократно усложняют проблему исследования и интерпретации полученных результатов, в то же время оказывая существенное влияние на процессы гидратации и твердения.

Объектом интенсивных исследований в последние годы являются фуллероидные углеродные наночастицы (ФУН) различных типов и топологий, которые вводятся в цементные системы для направленного управления их реологическими и физико-механическими характеристиками. Аномальные свойства наномодификаторов (НМ) открывают новые возможности получения современных строительных композитов [1–4].

Следует отметить, что процессы, происходящие в веществах и материалах в присутствии ФУН, требуют проведения подробных теоретических и экспериментальных исследований, вносящих ясность в механизмы структурообразования и формирования свойств строительных композитов.

Вклад наноструктурного модифицирования цементного камня и бетона можно оценить с пространственно-геометрической, термодинамической и кинетической, кристаллохимической, технологической точек зрения [5]. В частности, известно, что при введении ФУН формируются кристаллогидраты большей удельной поверхности, что является специфической особенностью НМ [2, 6].

Недостаточность исследований по выявлению влияния углеродных наночастиц на особенности структурообразования и процессы гидратации цементных систем, а также их роли в повышении долговечности цементных бетонов определяет актуальность таких работ.

Следует отметить, что современные концепции строительного материаловедения стремятся к направленному регулированию структурных и функциональных параметров путем использования НМ, вводимых в малых концентрациях или синтезируемых в процессе получения строительных композитов, что нашло отражение в исследованиях Ю.М. Баженова, П.Г. Комохова, Е.В. Королева, В.С. Лесовика, В.В. Строковой, Е.М. Чернышова и др. [5, 7, 3, 8].

Впервые исследования в заявленной области были проведены в СПбГАСУ [5, 9], где в настоящее время накоплен значительный массив научных и практических результатов. В частности, успешное применение наномодифицированных полифункциональных добавок позволило разработать составы, обеспечивающие не только повышение удобоукладываемости и сохраняемости свойств бетонных смесей, но и увеличение прочности, морозостойкости и водонепроницаемости бетонов [10]. Дальнейшие исследования определили положительное

влияние ФУН на реологические свойства мало подвижных и жестких бетонных смесей и физико-механические характеристики наномодифицированных бетонов, применяемых для конструкций безопалубочного формования [11, 12].

Для уточнения механизма выявленного ранее благоприятного действия НМ на твердеющий бетон [13] было проведено подробное исследование изменений, происходящих в структуре цементного камня в присутствии указанных НМ. В частности, выполнен термокинетический анализ для оценки изменения скорости и полноты гидратации цемента при введении НМ. Исследования кинетики тепловыделения образцами твердеющего цементного камня проводились термосным методом с использованием сосуда Дьюара и измерительного комплекса «Testo 177-T4» [14]. Изучение экзотермических гетерогенных взаимодействий и тепловых эффектов в системе «вяжущее — вода — НМ» позволяют судить о скорости и глубине гидратации [1] и оценивать степень влияния НМ. Калориметрическое исследование проводилось для цементного теста при В/Ц = 0,30 с добавкой на основе поликарбоксилата Stachement 2061/151.2, модифицированной дисперсией смешанного наноуглеродного материала фуллероидного типа HFNCM (Hybrid Fulleroide Nano-Carbon Material) при ранее выявленной оптимальной концентрации 10^{-5} % масс [1, 4, 9, 11, 13]. Синтез HFNCM осуществлялся из катодных депозитов фуллереновых производств по оригинальной методике [1].

Проведенные исследования (рис. 1) выявили увеличение температуры гидратации при введении ФУН в цементное тесто с одновременным удлинением индукционного периода, что свидетельствует о более полном протекании реакций. Это подтверждается результатами качественного рентгенофазового анализа (РФА), проведенного с помощью порошкового дифрактометра «D2 PHASER Bruker» для определения кинетики и особенностей изменения фазового состава в процессе гидратации цемента [15].

Динамика снижения пиков силикатов кальция (рис. 2) характеризует активизацию процессов гидратации и связывания портландита, что и объясняет прирост прочности у модифицированного цементного камня.

При этом отмечено, что новые кристаллогидраты не формируются, поэтому вероятной причиной повышения физико-механических показателей является изменение его микроструктуры. Для исследования данного вопроса был проведен сравнительный анализ микроструктуры цементного камня, образованной в присутствии углеродных наночастиц и без них.

Исследования микроструктуры полученных цементных композитов производились с использованием аналитического сканирующего микроскопа Vega3 Tescan путем проведения посуточной съемки

Рис. 1. Влияние НМ на интенсивность тепловыделения при гидратации ПЦ 500-Д0-Н: *a* — контрольный состав; *б* — наномодифицированный состав

Рис. 2. Участок рентгенограмм цементного камня в интервале $2\Theta = 37...41^\circ$: *a* — через 1 сут; *б* — через 2 сут; *в* — через 7 сут; *г* — через 28 сут (К — контрольный, НМ — модифицированный)

поверхности скола цементного камня контрольного и модифицированного состава, что позволило определить особенности структуры кристаллогидратов в присутствии углеродных наночастиц.

Микроструктурный анализ (рис. 3) позволил установить характерный для контрольных образцов вид матрицы с большим количеством крупных хаотично расположенных кристаллов, основная масса которых образуется в первые сутки твердения. В тех же условиях модифицирование цементного камня способствует созданию более плотной пространственной структуры, состоящей из мелких кристаллогидратных образований. Все это в дальнейшем положительно сказывается на формировании жесткой матрицы с меньшим количеством мезопор, что и определяет повышение прочности и долговечности цементного камня и бетона на его основе.

Установлено, что введение ФУН приводит к увеличению продолжительности индукционного периода с последующим ускорением набора прочности. Так, начиная со вторых суток твердения,

прочность модифицированного цементного камня формируется нарастающим темпом и к 28 сут превышает прочность цементного камня без использования НМ более, чем на 15 % (табл.).

Обобщая результаты проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

Наноструктурное модифицирование ФУН способствует углублению процессов твердения цементного камня, начиная с первых часов от начала затворения, влияет на начальный рост кристаллогидратов с последующим ускорением гидратации клинкерных минералов за счет большего количества центров кристаллообразования.

Структура цементного камня, сформированная в присутствии НМ, характеризуется повышенной плотностью и однородностью.

Улучшение физико-механических характеристик модифицированных цементных композитов связано с улучшением их структуры, вызванным особенностями процесса твердения и качеством образующихся кристаллогидратов.

Сравнение прочности цементного камня с НМ и без НМ в различном возрасте

Предел прочности	Возраст цементного камня, сут				
	1	2	3	7	28
При сжатии образцов контрольного состава, МПа	23,8	30,3	35,4	50,0	61,0
При сжатии образцов НМ состава, МПа	19,4	31,9	36,7	54,0	71,6
На растяжение при изгибе образцов контрольного состава, МПа	2,8	6,9	7,4	9,7	9,9
На растяжение при изгибе образцов НМ состава, МПа	3,1	7,9	8,6	11,0	11,7

Рис. 3. Фотографии структуры цементного камня: через 1 сут контрольного (сверху слева) и с использованием НМ (сверху справа); через 28 сут контрольного (снизу слева) и с использованием НМ (снизу справа)

ЛИТЕРАТУРА

1. Пухаренко Ю.В., Летенко Д.Г., Никитин В.А. и др. Физико-химические свойства водных дисперсий смешанного наноуглеродного материала фуллероидного типа (часть 1) // Вестник гражданских инженеров. 2010. № 2 (23). С. 131–138.
2. Чернышов Е.М. Нанотехнологические исследования строительных композитов: общие суждения, основные направления и результаты // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2009. № 1. С. 45–59.
3. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Береговой В.А. Модифицирование строительных материалов наноуглеродными трубками и фуллеренами // Строительные материалы: Наука. 2006. № 8. С. 2–4.
4. Летенко Д.Г., Иванов А.С., Матузенко М.Ю. и др. Физико-химические свойства водных дисперсий смешанного наноуглеродного материала фуллероидного типа (часть 2) // Вестник гражданских инженеров. 2010. № 3 (24). С. 117–122.
5. Бальмаков М.Д., Пухаренко Ю.В. Наноконпозиционное материаловедение // Вестник гражданских инженеров. 2005. № 3 (4). С. 53–57.
6. Лесовик В.С., Строкова В.В., Володченко А.А. Влияние наноразмерного сырья на процессы структурообразования в силикатных системах // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. № 1. С. 13–17.
7. Баженов Ю.М., Королев Е.В. Техничко-экономические основы практической нанотехнологии в строительном материаловедении // Региональная архитектура и строительство. 2008. № 2. С. 3–9.
8. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. Харьков : Факт, 2002. 183 с.
9. Пухаренко Ю.В., Никитин В.А., Летенко Д.Г. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей // Строительные материалы: наука. 2006. № 8. С. 11–13.
10. Ковалева А.Ю., Аубакирова И.У., Староверов В.Д. Опыт промышленного применения наномодифицированных бетонных смесей // Вестник гражданских инженеров. 2008. № 3 (16). С. 74–76.
11. Пухаренко Ю.В., Рыжов Д.И., Староверов В.Д. Наномодифицированные добавки в бетоны для транспортного строительства // Транспорт Российской Федерации. 2014. № 5 (54). С. 48–52.
12. Рыжов Д.И. О долговечности бетонов из наномодифицированных смесей // Вестник гражданских инженеров. 2013. № 2 (37). С. 146–151.
13. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А. и др. Модифицирование цементных композитов смешанным наноуглеродным материалом фуллероидного типа // Технология бетонов. 2013. № 12 (89). С. 13–15.
14. Пухаренко Ю.В., Рыжов Д.И. О влиянии углеродных фуллероидных наночастиц на тепловыделение цементного теста // Вестник гражданских инженеров. 2013. № 4 (39). С. 156–161.
15. Рыжов Д.И. Особенности изменения фазового состава цемента, модифицированного углеродными наночастицами, в процессе гидратации // Вестник гражданских инженеров. 2016. № 6 (59). С. 141–146.

Поступила в редакцию в марте 2017 г.

Принята в доработанном виде в июле 2017 г.

Одобрена для публикации в июле 2017 г.

Об авторах: **Пухаренко Юрий Владимирович** — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительных материалов и метрологии, член-корреспондент РААСН, **Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет (СПбГАСУ)**, 190005, г. Санкт-Петербург, ул. 2-я Красноармейская, д. 4, tsik@spbgasu.ru;

Рыжов Дмитрий Игоревич — ассистент кафедры технологии строительных материалов и метрологии, **Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет (СПбГАСУ)**, 190005, г. Санкт-Петербург, ул. 2-я Красноармейская, д. 4, duma_rdi@mail.ru;

Староверов Вадим Дмитриевич — кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных материалов и метрологии, **Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет (СПбГАСУ)**, 190005, г. Санкт-Петербург, ул. 2-я Красноармейская, д. 4, svd1303@yandex.ru.

REFERENCES

1. Pukharenko Yu.V., Letenko D.G., Nikitin V.A. et al. Fiziko-khimicheskie svoystva vodnykh dispersiy smeshanogo nanouglerodnogo materiala fulleroidnogo tipa (chast' 1) [Physico-chemical Properties of Water Dispersions of Mixed Fulleroid-Type Nanocarbon Material (Part 1)]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov* [Bulletin of Civil Engineers]. 2010, no. 2 (23), pp. 131–138. (In Russian)
2. Chernyshov E.M. Nanotekhnologicheskie issledovaniya stroitel'nykh kompozitov: obshchie suzheniya, osnovnye napravleniya i rezul'taty [Nanotechnological Research of Building Composites: General Judgments, Main Directions and Results]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyy internet-zhurnal* [Nanotechnologies in Construction: A Scientific Online Journal]. 2009, no. 1, pp. 45–59. (In Russian)
3. Korolev E.V., Bazhenov Yu.M., Beregovoy V.A. Modifitsirovanie stroitel'nykh materialov nanouglerodnymi trubkami i fullerunami [Modification of Building Materials by Nano-Carbon Tubes and Fullerenes]. *Stroitel'nye materialy: Nauka* [Building Materials–Science]. 2006, no. 8, pp. 2–4. (In Russian)
4. Letenko D.G., Ivanov A.S., Matuzenko M.Yu. et al. Fiziko-khimicheskie svoystva vodnykh dispersiy smeshanogo nanouglerodnogo materiala fulleroidnogo tipa (chast' 2) [Physico-chemical Properties of Water Dispersions of Mixed Fulleroid-Type Nanocarbon Material (Part 2)]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov* [Bulletin of Civil Engineers]. 2010, no. 3 (24), pp. 117–122. (In Russian)

danskikh inzhenerov [Bulletin of Civil Engineers]. 2010, no. 3 (24), pp. 117–122. (In Russian)

5. Balmakov M.D., Pukhareno Yu.V. Nanokompozitsionnoe materialovedenie [Nanocomposite Material Science]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov* [Bulletin of Civil Engineers]. 2005, no. 3 (4), pp. 53–57. (In Russian)

6. Lesovik V.S., Stokova V.V., Volodchenko A.A. Vliyanie nanorazmernogo syr'ya na protsessy strukturoobrazovaniya v silikatnykh sistemakh [Influence of Nano-Sized Raw Materials on the Processes of Structure Formation in Silicate Systems]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova* [Bulletin of BSTU named after. V.G. Shukhov]. 2010, no. 1, pp. 13–17. (In Russian)

7. Bazhenov Yu.M., Korolev E.V. Tekhniko-ekonomicheskiye osnovy prakticheskoy nanotekhnologii v stroitel'nom materialovedenii [Technical and Economic Fundamentals of Practical Nanotechnology in Structural Materials Science]. *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo* [Regional Architecture and Construction]. 2008, no. 2, pp. 3–9. (In Russian)

8. Usharov-Marshak A.V. *Kalorimetriya tsementa i betona* [Cement and Concrete Calorimetry]. Kharkov, Fakt Publ., 2002, 183 p. (In Russian)

9. Pukhareno Yu.V., Nikitin V.A., Letenko D.G. Nanostrukturirovanie vody zatvoreniya kak sposob povysheniya effektivnosti plastifikatorov betonnykh smesey [Nanostructuring of Water as a Way to Increase the Efficiency of Concrete Mixtures Plasticizers] *Stroitel'nye materialy: Nauka* [Construction Materials: Science]. 2006, no. 8, pp. 11–13. (In Russian)

10. Kovaleva A.Yu., Aubakirova I.U., Staroverov V.D. Opyt promyshlennogo primeneniya nanomodifitsirovannykh betonnykh smesey [Experience of Industrial Application

of Nanomodified Concrete Mixes]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov* [Bulletin of Civil Engineers]. 2008, no. 3 (16), pp. 74–76. (In Russian)

11. Pukhareno Yu.V., Ryzhov D.I., Staroverov V.D. Nanomodifitsirovannye dobavki v betony dlya transportnogo stroitel'stva [Nanomodified Additives for Concrete Mixes for Transport Construction]. *Transport Rossiyskoy Federatsii* [Transport of the Russian Federation]. 2014, no. 5 (54), pp. 48–52. (In Russian)

12. Ryzhov D.I. O dolgovechnosti betonov iz nanomodifitsirovannykh smesey [On the Durability of Concretes From Nanomodified Mixtures]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov* [Bulletin of Civil Engineers]. 2013, no. 2 (37), pp. 146–151. (In Russian)

13. Pukhareno Yu.V., Aubakirova I.U., Nikitin V.A. et al. Modifitsirovanie tsementnykh kompozitov smeshannym nanouglerodnym materialom fulleroidnogo tipa [Modification of Cement Composites by Mixed Nanocarbon Material of Fulleroid Type]. *Tekhnologiya betonov* [Technology of Concrete]. 2013, no. 12 (89), pp. 13–15. (In Russian)

14. Puharenko Yu.V., Ryzhov D.I. O vliyanii uglerodnykh fulleroidnykh nanochastits na teplovyydenie tsementnogo testa [About The Effect of Carbon Fulleroid Nanoparticles on the Heat Release of a Cement Paste]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov* [Bulletin of Civil Engineers]. 2013, no. 4 (39), pp. 156–161. (In Russian)

15. Ryzhov D.I. Osobennosti izmeneniya fazovogo sostava tsementa, modifitsirovannogo uglerodnymi nanochastitsami, v protsesse gidratatsii [Peculiarities of the Change in the Phase Composition of Cement, Modified by Carbon Nanoparticles during Hydration]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov* [Bulletin of Civil Engineers]. 2016, no. 6 (59), pp. 141–146. (In Russian)

Received in March 2017.

Adopted in revised form in July 2017.

Approved for publication in July 2017.

About the authors: **Pukhareno Yuriy Vladimirovich** — Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Building Materials Technology and Metrology, corresponding member of Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, **Saint-Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (SPSUASU)**, 4 2nd Krasnoarmeiskaya st., Saint-Petersburg, 190005, Russian Federation; tsik@spbgasu.ru;

Ryzhov Dmitriy Igorevich — Assistant, Department of Building Materials Technology and Metrology, **Saint-Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (SPSUASU)**, 4 2nd Krasnoarmeiskaya st., Saint-Petersburg, 190005, Russian Federation; duma_rdi@mail.ru;

Staroverov Vadim Dmitrievich — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department Building Materials Technology and Metrology, **Saint-Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (SPSUASU)**, 4 2nd Krasnoarmeiskaya st., Saint-Petersburg, 190005, Russian Federation; svd1303@yandex.ru

МОДЕЛЬ И МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПЛАСТИФИКАТОРОМ НА ПОЛИКАРБОКСИЛАТНОЙ ОСНОВЕ

С.В. Самченко, О.В. Земскова, И.В. Козлова

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(НИУ МГСУ), 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26*

АННОТАЦИЯ. Рассматривается способ введения углеродных нанотрубок (УНТ) в состав цементных матриц в виде стабилизированных суспензий для равномерного их распределения в объеме цементной системы. Цель исследования — изучение агрегативной и седиментационной устойчивостей суспензий УНТ в присутствии пластификатора на поликарбоксилатной основе при ультразвуковом воздействии, установление кинетических зависимостей коагуляции и описание моделей и механизмов стабилизации суспензий с точки зрения современной теории, определение возможности применения УНТ в виде суспензий для модифицирования портландцемента. Объектом исследования были портландцемент, многослойные УНТ, пластификатор на поликарбоксилатной основе. Представлен механизм стабилизации водной суспензии УНТ пластификатором на поликарбоксилатной основе за счет закрепления на поверхности наночастицы функциональных групп пластификатора. Непolarная составляющая пластификатора обеспечивает образование высоковязкой прослойки между частицами УНТ и дисперсионной средой, а полярная составляющая — формирование двойного электрического слоя (ДЭС), способствующего мицеллообразованию УНТ. Описана модель мицеллы УНТ. Установлено, что проведение ультразвукового диспергирования обеспечивает устойчивость суспензий УНТ в течение семи суток и более. Показано, что при введении стабилизированных пластификаторов на поликарбоксилатной основе УНТ в виде суспензий в состав цементных паст они равномерно распределяются в объеме цементной системы, обуславливая получение цементного камня с повышенными эксплуатационными свойствами.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: углеродные нанотрубки, пластификатор на поликарбоксилатной основе, механизм стабилизации, факторы агрегативной устойчивости, лиофилизация поверхности, мицелла УНТ, двойной электрический слой

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Модель и механизм стабилизации углеродных нанотрубок пластификатором на поликарбоксилатной основе // Вестник МГСУ. 2017. Т. 12. Вып. 7 (106). С. 724–732. DOI: 10.22227/1997-0935.2017.7.724-732

MODEL AND MECHANISM OF CARBON NANOTUBE STABILIZATION WITH PLASTICIZER BASED ON POLYCARBOXYLATE

S.V. Samchenko, O.V. Zemskova, I.V. Kozlova

*Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU),
26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation*

ABSTRACT. The method for adding into the cement matrix composition the carbon nanotubes (CNTs) in the form of stabilized suspensions for their even allocation in its volume is observed in this article. The aim of the article is to study the aggregative and sedimentary stability of the CNTs suspensions in the presence of the plasticizer based on polycarboxylate under the ultrasonic effect, to determine the kinetic additions of coagulation, to describe the suspension stabilization models and mechanisms according to the modern theory and to determine the possibility of using CNTs as suspensions for portland cement modification. The object of research is Portland cement, CNTs and polycarboxylate-based plasticizer. Mechanism of stabilization of the CNT water suspension with polycarboxylate based plasticizer due to fixing plasticizer functional groups on the nanoparticle surface is proposed. The non-polar part of the plasticizer provides the formation of high-viscosity streak between the CNTs particles and the dispersion medium, and the polar part provides the formation of the double electrical layer (DEL), which supports the formation of the CNT micelle. The Model of the CNT micelle is described. It is established that the ultrasonic dispersion provides the stability of the CNTs suspensions for seven days and more. It is shown that when the stabilized polycarboxylate-based plasticizers of the CNT are introduced in the form of suspensions into the cement paste composition, they are evenly distributed in the volume of the cement system. This causes the production of cement stone with enhanced exploitative properties.

KEY WORDS: carbon nanotubes, plasticizer based on polycarboxylate, mechanism of stabilization, factors of aggregative stability, lyophilization of the surface, CNT micelle, carbon nanotube micelle, double electrical layer

FOR CITATION: Samchenko S.V., Zemskova O.V., Kozlova I.V. Model' i mekhanizm stabilizatsii ugleodnykh nanotrubok plastifikatorom na polikarboksilatnoy osnove [Model and Mechanism of Carbon Nanotube Stabilization with Plasticizer Based on Polycarboxylate]. Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2017, vol. 12, issue 7 (106), pp. 724–732. DOI: 10.22227/1997-0935.2017.7.724–732

Возросший в последнее время интерес к исследованиям в области применения нанотехнологий в строительном материаловедении продиктован возможностью создания принципиально новых композиционных материалов, обладающих уникальными свойствами. Получение композиционных бетонов с нанодисперсными составляющими неразрывно связано с проведением всесторонних исследований по введению нанодисперсных добавок в состав исходных компонентов. Основные исследования связаны с изучением влияния наночастиц различной природы и углеродных нанотрубок (УНТ) с целью управления свойствами цементных материалов посредством микродисперсного армирования цементного камня.

Применение нанодобавок в промышленном масштабе сдерживается рядом факторов, связанных с отсутствием знаний о механизмах их влияния на структуру цементного камня, а также со сложностями их введения в состав цементной системы и равномерностью распределения в ее объеме. Решением указанных проблем может быть введение нанодобавок в виде суспензий, стабилизированных пластификаторами и ультразвуковым кавитационным диспергированием, что требует проведения исследований агрегативной и седиментационной устойчивостей суспензий нанодобавок; построения структурных моделей; изучения механизмов стабилизации суспензий и механизмов их влияния на структуру и свойства цементных композиций.

В настоящее время применение УНТ в составе композиционных материалов строительного назначения вызывает большой научный интерес во всем научном мире. Значительное количество работ посвящено применению нанодобавок в качестве модификаторов бетонных смесей [1–8].

Одним из направлений применения наномодификаторов является создание наноструктурированного бетона как за счет применения полимерных материалов, модифицированных малыми концентрациями наночастиц, в т.ч. УНТ и фуллеренов, так и наноинициаторов, предварительно нанесенных на твердые носители [9–11]. Однако широкого распространения в промышленном масштабе наномодификаторы не получили, что вызвано сложностями их введения в состав цементной системы и равномерностью распределения в ее объеме [12, 13].

Одним из перспективных способов введения УНТ в состав цементных матриц является применение стабилизированных суспензий УНТ как в водной [14], так и водно-полимерной дисперсионной средах [15–17] посредством акустического диспергирования [17, 18]. Обзор ряда опубликованных или находящихся в открытом доступе источников свидетельствует о неоднозначности и часто противоречивости данных исследований. Однако эффективности воздействия на стабилизацию дисперсных

систем посредством ультразвука [19, 20], а также различных физических факторов [18], уделяется большое внимание с точки зрения использования их в промышленном масштабе.

Применение наноразмерных модификаторов в виде суспензий для создания современных строительных материалов с заданными функциональными свойствами требует детального изучения физико-химических свойств таких суспензий.

Целью данной работы является исследование агрегативной и седиментационной устойчивостей суспензий УНТ в присутствии пластификатора на поликарбоксилатной основе при ультразвуковом воздействии, установление кинетических зависимостей коагуляции и описание моделей и механизмов стабилизации суспензий с точки зрения современной теории и определение возможности применения УНТ в виде суспензий для модифицирования портландцемента.

Объектом исследований являются портландцемент, многослойные УНТ и пластификатор. Портландцемент получали совместным помолом в лабораторной мельнице клинкера и 5%-ного природного гипса до остатка на сите R008 = 6 %. Химический и минералогический состав клинкера следующий:

Вещество	Доля, %
CaO	63,89
SiO ₂	20,63
Al ₂ O ₃	5,62
Fe ₂ O ₃	5,15
MgO	3,68
SO ₃	0,59
R ₂ O	1,36
Алит	63
Белит	11
Трехкальциевый алюминат	6
Алюмоферрит кальция	15

Многослойные УНТ получены методом низкотемпературного каталитического пиролиза углеводородов и имеют следующие характеристики: наружный диаметр — 20...150 нм, внутренний диаметр — 8...10 нм и длина — 3...7 мкм. Концентрация УНТ в суспензиях составила 0,25...1,0 г/л. Прочие характеристики УНТ следующие:

Параметр	Значение
Плотность, кг/м ³	2400...2900
Насыпная плотность, кг/м ³	140...550
Удельная поверхность, м ² /г	90...120
Остаточная намагниченность, СГСМ/г	0,01...0,1
Коэрцитивная сила, Э	10...35
Намагниченность насыщения, СГСМ/г	0,2...2,2
Количество других форм углерода, %	Менее 0,1

В качестве поверхностно-активного вещества использовали пластификатор на поликарбоксилатной основе. Его молекулы имеют неполярные и по-

лярные части. Полярные группы поликарбоксилата $R-CH(R')-COONa$ образованы анионами COO^- . Пластификатор вводили в количестве 0,1...5 г/л суспензии.

Акустическое диспергирование суспензий осуществлялось при частоте ультразвуковых колебаний 44 кГц; температуре диспергирования 25 ± 2 °С; времени диспергирования 10...30 мин. Постоянная температура диспергирования поддерживалась посредством термостатирования суспензий. Дисперсный анализ стабилизированной суспензии УНТ проводили на лазерном дифракционном анализаторе Mastersizer 3000 фирмы Malvern instruments (Великобритания).

Цементные образцы для исследований готовились затворением портландцемента стабилизированными суспензиями УНТ в водной и водно-полимерной дисперсионной средах. Использовались как свежеприготовленные суспензии, так и хранившиеся в течение 360 сут. Прочность цементов определяли по национальному стандарту ГОСТ 30744-2001¹. Пористость цементного камня определялась методом насыщения образцов инертной жидкостью.

Для определения продуктов гидратации, структурообразования и свойств цементного камня использовались рентгенофазовый анализ (РФА) и электронная микроскопия (СЭМ). РФА проводили с использованием дифрактометра с медным антикатодом ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056$ Å при 40 мА и 40 кВ). Съемка рентгеновских спектров проводилась в диапазоне $5...60^\circ 2\theta$ с шагом $0,02^\circ 2\theta$. Идентификацию минералов осуществляли по данным картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards — Всемирный банк данных порошковой дифрактометрии). Содержание гидратных фаз осуществлялось количественным фазовым анализом с использованием метода внутреннего стандарта. При использовании метода внутреннего стандарта к исследуемому материалу добавляют точно известное количество эталонного вещества. В качестве внутреннего эталона принимался флюорит CaF_2 , так как интенсивные его линии с $d = 0,316$ нм ($2\theta = 28^\circ 10'$) находятся вблизи от аналитических линий минералов цемента.

Стабилизация суспензий УНТ. В качестве стабилизатора водных суспензий УНТ использо-

вали пластификатор. Пластификатор вводился в водную суспензию УНТ в количестве 0,1...1,0 % с шагом 0,2 %, в количестве 1,0...2,5 % с шагом 0,5 % и в количестве от 3...5 % с шагом 1 %. Показателем защитного действия стабилизатора принято считать минимальное количество вещества, требуемое для стабилизации единицы объема золя, которое называется защитным числом. Защитное число рассчитывалось по следующему уравнению:

$$S = \frac{C_{st} \times V_z}{V}$$

где S — защитное число, г/л; C_{st} — концентрация стабилизатора, г/л; V_z — объем раствора стабилизатора, мл; V — объем суспензии, мл. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Сведение полученных данных в таблицу позволит оценить стабилизирующее действие суперпластификатора. Для достижения устойчивости суспензии УНТ более 7 сут требуется вводить пластификатор в количестве 3...5 г/л. При введении пластификатора в количестве 5 г/л суспензия остается устойчивой в течение 30 сут и более.

Агрегативная и седиментационная устойчивость суспензий УНТ после акустического воздействия. Разделение тонкомолотых порошков в водной и водно-полимерной средах проводили ультразвуковым диспергированием. При прохождении через жидкость ультразвуковой волны, а также вследствие кавитации (образование газовых пузырьков в жидкости) происходят резкие изменения давления в дисперсионной среде, вызывающие разрывающие усилия, что приводит к разъединению агрегатов частиц. Однако при этом происходит разогревание дисперсионной среды. Температура поднимается до 50 °С, а скорость оседания УНТ возрастает, агрегативная и седиментационная устойчивость суспензий УНТ снижаются.

В дисперсионной среде при повышении температуры среды до 50 °С одновременно протекают два конкурирующих процесса. С одной стороны, интенсифицируется броуновское движение частиц, которое обеспечивает однородность суспензии УНТ и, как следствие, седиментационную устойчивость наночастиц в ней. С другой стороны, за счет частого столкновения между частицами УНТ начинает протекать процесс коагуляции, приводящий к укрупнению агрегатов частиц, усиливая тем самым их седиментацию. В системе возникает дисбаланс, который отрицательно сказывается на разделении

¹ ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка.

Табл. 1. Агрегативная устойчивость водно-полимерных суспензий УНТ

	Концентрация пластификатора, г/л											
	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
Защитное число суспензии, $\cdot 10^{-3}$ г/л	0,01	0,04	0,16	0,36	0,64	1	2,25	4	6,25	9	16	25
Агрегативная устойчивость суспензии УНТ, сут	1	1	1	1	1,5	2	2	2	3	> 7	> 7	> 7

УНТ в условиях ультразвуковой обработки и на их стабилизации как в водной, так и в водно-полимерной средах, что согласуется с исследованиями авторов [19, 20].

Для предотвращения влияния повышенной температуры на процесс диспергирования проводилось термостатирование суспензий при температуре 25 ± 2 °С. Поддержание постоянной температуры позволяет получить агрегативно- и седиментационно-устойчивые суспензии УНТ вплоть до 360 сут (рис. 1).

Анализ распределения УНТ в свежеприготовленной суспензии и суспензии, хранившейся 360 сут, позволяет заключить о стабильности суспензии длительное время.

Модель мицеллы УНТ. Стабилизирующее действие пластификатора на поликарбоксилатной основе может быть объяснено образованием мицелл. Молекулы пластификатора, имеющие неполярные R и полярные части, лиофилизируют поверхность УНТ, адсорбируются на ней и образуют ориентированный слой, в котором углеводородные радикалы основной цепи обращены вовнутрь, к УНТ, полярные группы поликарбоксилата COO^- — к диполям воды. В этом случае поверхностное натяжение минимально и на межфазных поверхностях образуется сольватный или двойной электрический слой (ДЭС) [21, 22], который в комплексе с

дисперсной фазой образует мицеллу УНТ (рис. 2), где R — неполярный радикал ПАВ основной цепи, R' — неполярный радикал ПАВ боковой цепи

Внутреннюю часть мицеллы 5 составляет агрегат, включающий m частиц УНТ 1. На поверхности агрегата УНТ расположены потенциалопределяющие ионы $n\text{R-CH(R')-COO}^-$ 2, которые вместе с ним составляют ядро мицеллы. Ядро с противоионами $(n-x)\text{H}^+$, находящимися в плотной части двойного электрического слоя 3, образует гранулу, которая приобретает отрицательный заряд. Гранула окружена оставшимися противоионами $x\text{H}^+$ диффузного слоя 4, которые являются составными частями электронейтральной мицеллы.

Механизм стабилизации водной суспензии УНТ пластификатором. Стабилизация УНТ достигается за счет закрепления на поверхности наночастицы функциональных групп пластификатора. Неполярная составляющая пластификатора обеспечивает образование высоковязкой прослойки между частицами УНТ и дисперсионной средой, а полярная составляющая — формирование двойного электрического слоя (ДЭС), способствующего мицеллообразованию УНТ.

Молекулы поликарбоксилатного эфира, концентрируясь в поверхностном слое УНТ, образуют гелеобразные пленки из радикалов основной цепи 6, обладающие повышенными структурно-механи-

Рис. 1. График распределения УНТ ($C = 0,5$ г/л) в водно-полимерной среде: а — свежеприготовленной; б — через 360 сут после УЗО

Рис. 2. Модель строения мицеллы УНТ, стабилизированных поликарбоксилатом: 1 — агрегат УНТ; 2 — слой потенциалопределяющих ионов; 3 — противоионы плотной части двойного электрического слоя; 4 — противоионы диффузного слоя; 5 — мицелла УНТ; 6 — гелеобразная пленка из радикалов основной цепи R-COO^-

ческими и гидродинамическими свойствами, что обеспечивает стабилизацию УНТ. Пленки обладают механической прочностью, упругими свойствами и при сближении частиц мешают их слипанию или слиянию, что обуславливает структурно-механический фактор агрегативной устойчивости [23, 24].

Стабилизирующее действие пластификатора на суспензии УНТ достигается за счет электростатического, адсорбционно-сольватного и структурно-механического факторов устойчивости. Адсорбционно-сольватный и электростатический факторы устойчивости являются составляющими структурно-механического фактора и способствуют образованию упругих поверхностных слоев, дополняя тем самым действие структурно-механического фактора. В связи с этим можно считать, что стабилизация системы «УНТ-вода» сульфонафталинформальдегидом обеспечивается за счет структурно-механического фактора агрегативной устойчивости.

Изучение влияния суспензий на свойства цемента. При введении в цемент стабилизированных суспензий УНТ с лиофилизированной поверхностью в первоначальный момент наблюдается повышение подвижности цементной пасты, при этом снижается водопотребность цемента и замедляются процессы схватывания цемента (табл. 2). При этом, чем выше концентрация УНТ в цементной системе, тем схватывание в ней протекает медленнее.

Такие свойства цементного теста обусловлены взаимным отталкиванием отрицательно заряженных частиц стабилизированных УНТ и гидратированных зерен цемента (рис. 3, а). Частицы стабилизированных УНТ приобретают отрицательный

заряд за счет образования на их поверхности ориентированного слоя анионного пластификатора. Частицы цемента имеют отрицательный заряд за счет протекания процесса гидролиза на поверхности цементных зерен.

По мере протекания процесса гидратации оболочка из гидратных новообразований на поверхности частиц цемента заряжается положительно за счет накопления в ней ионов Ca^{2+} . Стабилизированные УНТ своей анионной частью притягиваются к гидратированным частицам цемента, тем самым армируя цементную матрицу (рис. 3, б).

При дальнейшей гидратации армирующий каркас обрастает кристаллогидратами, что обуславливает формирование прочного и плотного цементного камня (рис. 4 и 5). Причем применение стабилизированных суспензий УНТ, подвергнутых ультразвуковой обработке, после 360 сут хранения позволяют получать образцы цементного камня, имеющего прочностные характеристики, не уступающие образцам, затворенным свежеприготовленной суспензией УНТ, и превышают значения прочности на сжатие бездобавочного образца в первые сутки твердения в 1,7 раз, в марочном возрасте — на 23 % (см. рис 1), при этом пористость образцов снижается на 18 и 25 % соответственно.

Изучение структуры цементного камня. Количественный состав цементного камня с УНТ определяли РФА. Результаты определений приведены в табл. 3.

Приведенные результаты позволяют судить о динамическом росте новообразований и об изменении кристаллической структуры цементного камня.

Табл. 2. Свойства цементного теста наномодифицированных образцов

Состав цемента	ПЦ б/д	ПЦ с УНТ (0,25 г/л)	ПЦ с УНТ (0,5 г/л)	ПЦ с УНТ (1 г/л)	ПЦ с СП (5 г/л)	ПЦ с УНТ (0,25 г/л) + СП (5 г/л)	ПЦ с УНТ (0,5 г/л) + СП (5 г/л)	ПЦ с УНТ (1 г/л) + СП (5 г/л)
Нормальная густота, %	27,0	27,0	27,0	27,0	21,0	20,0	20,0	20,0
Начало схватывания цементного теста, мин	220	235	245	255	255	315	338	345

*СП — суспензия; ПЦ — портландцемент

Рис. 3. Механизм взаимодействия стабилизированных УНТ с цементом: а — стабилизированная частица УНТ и частица цемента заряжены отрицательно; б — стабилизированная частица УНТ заряжена отрицательно, частица цемента заряжена положительно

За сутки твердения содержание гидросиликатов кальция С-S-H в цементном камне при введении водных и водно-полимерных суспензий УНТ в состав цемента в цементном камне увеличивается по сравнению с бездобавочным цементом. Эта тенденция сохраняется до 28 сут твердения.

Электронно-микроскопические исследования образцов показали, что при введении в состав цемента как чистых УНТ, так и УНТ в комплексе с суперпластификатором формирование структуры цементного камня происходит без образования больших портландитовых полей, характерных для структуры камня портландцемента. Структура цементного камня в образцах с УНТ представлена плохо закристаллизованными чешуйчатыми гидросиликатами кальция (рис. 6).

Формирование такой структуры обусловлено тем, что гидроксид кальция, адсорбируясь на поверхности стабилизированных УНТ, не кристаллизуется в отдельные портландитовые поля, а, взаимодействуя с кристаллогидратами твердеющей системы, связывается в гидросиликаты кальция, которые, обволакивая УНТ, связывают отдельные

фазы в композиции, что обуславливает формирование прочной и плотной структуры камня.

Изученный механизм стабилизации УНТ поликарбоксилатным эфиром с позиции коллоидной химии, рассмотренный в работе, позволяет объяснить агрегативную устойчивость водно-полимерных суспензий УНТ за счет образования мицелл $\{(УНТ)_m R-CH(R')-COO^-(n-x)H^+\} \cdot xH^+$. Ультразвуковое воздействие на суспензии УНТ обеспечивает их агрегативную устойчивость за счет структурно-механического фактора. Определена возможность применения УНТ в виде суспензий для модифицирования портландцемента. Влияние стабилизированных УНТ на формирование структуры цементного камня позволяет рассматривать их как первичные наноматериалы [25], которые концентрируют первичные гидратные фазы и приводят к микродисперсному самоармированию цементного камня [9]. Образование низкоосновных гидросиликатов кальция С-S-H вокруг УНТ формирует цементный камень с улучшенными физико-механическими и структурными характеристиками.

Рис. 4. Кинетика набора прочности образцов цемента: 1 — б/д ПЦ; 2 — ПЦ с суспензией УНТ (свежеприготовленный); 3 — ПЦ с суспензией УНТ + СП (хранение 360 сут)

Рис. 5. Изменение пористости образцов: 1 — б/д ПЦ; 2 — ПЦ с суспензией УНТ (свежеприготовленный); 3 — ПЦ с суспензией УНТ + СП (хранение 360 сут)

Табл. 3. Количественный фазовый состав цементного камня с УНТ, %

Минерал	Через сутки твердения			Через 28 сут твердения		
	ПЦ б/д	ПЦ + УНТ	ПЦ + «УНТ + СП»	ПЦ б/д	ПЦ + УНТ	ПЦ + «УНТ + СП»
Алит (C ₃ S)	47,25	44,35	42,07	15,86	13,81	10,25
Белит (C ₂ S)	10,48	10,18	10,05	8,70	7,74	5,47
C ₃ A	2,15	1,89	1,75	—	—	—
C ₄ AF	5,55	5,32	5,15	—	—	—
Ca(OH) ₂	8,60	9,42	10,05	15,49	15,75	16,06
CaCO ₃	—	—	—	1,27	0,34	0,29
Этtringит AFt	0,29	0,29	0,27	—	—	—
С-S-H	25,68	28,55	30,66	58,68	62,36	67,93

Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки гидратированных образцов через 28 сут:
а — ПЦ б/д; б — ПЦ + УНТ; в — ПЦ + «УНТ + СП»

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А. и др. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // Строительные материалы. 2013. № 2. С. 25–29.
2. Карпова Е.А., Али Э.М., Скрипюнас Г. и др. Модификация цементного бетона комплексными добавками на основе эфиров поликарбоксилата, углеродных нанотрубок и микрокремнезема // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 40–48.
3. Petrunin S., Vaganov V., Sobolev K. Cement composites reinforced with functionalized carbon nanotubes // Journal of the Society for American Music. 2014. Vol. 1611. No. 2. Pp. 133–138.
4. Yakovlev G., Pervushin G., Maeva I. et al. Modification of construction materials with multi-walled carbon nanotubes // Procedia Engineering. 2013. Vol. 57 : Modern Building Materials, Structures and Techniques. Pp. 407–413.
5. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керене Я. и др. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения // Строительные материалы. 2014. № 1–2. С. 3–7.
6. Шеховцова С.Ю., Высоцкая М.А. Влияние углеродных нанотрубок на свойства ПБВ и асфальтобетона // Вестник МГСУ. 2015. № 11. С. 110–119.
7. Wang B., Han Y., Liu S. Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites // Construction and Building Materials. 2013. Vol. 46. Pp. 8–12.
8. Konsta-Gdoutos M., Metaxa Z.S., Shah S.P. Highly dispersed carbon nanotubes reinforced cement based materials // Cement and Concrete Research. 2010. Vol. 40. Pp. 1052–1059.
9. Фиговский О.Л., Бейлин Д.А., Пономарев А.Н. Успехи применения нанотехнологий в строительных материалах // Нанотехнологии в строительстве. 2012. № 3. С. 6–21.
10. Киски С.С., Агеев И.В., Пономарев А.Н. и др. Исследование возможности модификации карбоксилатных пластификаторов в сосотаве модифицированных мелкозернистых бетонных смесей // Инженерно-строительный журнал. 2012. № 8. С. 42–46.
11. Епифановский И.С., Пономарев А.Н., Донской А.А., Каширин С.В. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллероидов // Перспективные материалы. 2006. № 2. С. 15–18.
12. Yazdanbakhsh A., Grasley A.Z., Tyson B., Abu Al-Rub R.K. Distribution of carbon nanofibers and nanotubes in cementitious composites // Transportation Research Record. 2010. Vol. 1. Pp. 95–98.
13. Samchenko S.V., Zemskova O.V., Kozlova I.V. The efficiency of application of physical and chemical methods on the homogeneous dispersion of carbon nanotubes in water suspension // Cement-Wapno-Beton. 2015. Vol. XX/LXXXII. No. 5. Pp. 322–327.
14. Samchenko S.V., Zemskova O.V., Kozlova I.V. Stabilization of carbon nanotubes with superplasticizers based on polycarboxylate resin ethers // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. Vol. 87. No. 12. Pp. 1872–1876.
15. Rausch J., Zhuang R.C., Moder E. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media // Composites A. 2010. Vol. 41. Pp. 1038–1046.

16. Mendoza O., Sierra G., Tobon J.I. Influence of super plasticizer and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 47. Pp. 771–778

17. Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Стабилизация дисперсий углеродных нанотрубок при ультразвуковой обработке // *Техника и технология силикатов*. 2014. Т. 21. № 3. С. 14–18.

18. Королев Е.В., Иноземцев А.С. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов // *Строительные материалы*. 2012. № 1. С. 1–4.

19. Ruan B., Jacobi A.M. Ultrasonication effects on thermal and rheological properties of carbon nanotubes suspensions // *Nanoscale Research Letters*. 2012. Vol. 7. P. 127.

20. Королев Е.В., Кувшинова М.И. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами // *Строительные материалы*. 2010. № 9. С. 85–88.

21. Ролдугин В.И. О едином механизме действия поверхностных сил различной природы // *Коллоидный журнал*. 2015. Т. 77. № 2. С. 214–219.

22. Соболев А.А. Структурные, реологические и электрические свойства суспензий технического углерода различной степени окисления в полярной и неполярной диэлектрических дисперсионных средах // *Коллоидный журнал*. 2015. Т. 77. № 3. С. 364–377.

23. Захарычев Е.А., Кабина М.А., Разов Е.Н., Семеньева Л.Л. Исследование устойчивости водных суспензий функционализированных углеродных нанотрубок // *Коллоидный журнал*. 2016. Т. 78. № 5. С. 556–561.

24. Целуйкин В.Н. Получение дисперсий фуллере-на C60 в воде // *Коллоидный журнал*. 2016. Т. 78. № 5. С. 668–670.

25. Королев Е.В. Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов // *Строительные материалы*. 2014. № 6. С. 31–34.

Поступила в редакцию в апреле 2017 г.

Принята в доработанном виде в июле 2017 г.

Одобрена для публикации в июле 2017 г.

Об авторах: **Самченко Светлана Васильевна** — доктор технических наук, профессор кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов, **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, samchenko@list.ru;

Земскова Ольга Викторовна — кандидат химических наук, доцент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов, **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, ov.zemskova@yandex.ru;

Козлова Ирина Васильевна — аспирант кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов, **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, iv.kozlova@mail.ru.

REFERENCES

1. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A. et al. Primenenie dispersiy mnogosloynnykh ugle-rodnykh nanotrubok pri proizvodstve silikatnogo gazobetonav avtoklav-nogo tverdeniya [Application of the Multilayered Carbon Nanotubes Dispersions in the Production of Silicate Autoclaved Aerated Concrete]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2013, no. 2, pp. 25–29. (In Russian)

2. Karpova E.A., Ali E.M., Skripkyunas G. et al. Modifikatsiya tsementnogo betona kompleksnymi dobavkami na osnove efirov polikarboksilata, ugle-rodnykh nanotrubok i mikrokremnezema [Modification of Cement Concrete with Complex Additives Based on Polycarboxylate Esters, Carbon Nanotubes and Microsilica]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2015, no. 2, pp. 40–48. (In Russian)

3. Petrunin S., Vaganov V., Sobolev K. Cement Composites Reinforced with Functionalized Carbon Nanotubes. *Journal of the Society for American Music*. 2014, vol. 1611, no. 2, pp. 133–138.

4. Yakovlev G., Pervushin G., Maeva I. et al. Modification of Construction Materials with Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Procedia Engineering*. 2013, vol. 57 : Modern Building Materials, Structures and Techniques, pp. 407–413.

5. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Kerene Ya. et al. Kompleksnaya dobavka na osnove ugle-rodnykh nanotrubok i mikrokremnezema dlya modifikatsii gazosilikata avtoklav-nogo tverdeniya [Complex Additive Based on Carbon Nanotubes and Microsilica for the Modification of the Autoclaved

Gas-Silicate]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2014, no. 1–2, pp. 3–7. (In Russian)

6. Shehovcova S.Yu., Vysotskaya M.A. Vliyanie ugle-rodnykh nanotrubok na svoystva PBV i asfal'tobetona [Carbon Nanotubes Effect on the Properties of PBB and Asphalt Concrete]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of the Moscow State University of Civil Engineering]. 2015, no. 11, pp. 110–119. (In Russian)

7. Wang B., Han Y., Liu S. Effect of Highly Dispersed Carbon Nanotubes on the Flexural Toughness of Cement-Based Composite. *Construction and Building Materials*. 2013, vol. 46, pp. 8–12.

8. Konsta-Gdoutos M., Metaxa Z.S., Shah S.P. Highly Dispersed Carbon Nanotubes Reinforced Cement Based Materials. *Cement and Concrete Research*. 2010, vol. 40, pp. 1052–1059.

9. Figovskiy O.L., Beylin D.A., Ponomarev A.N. Uspe-khi primeneniya nanotekhnologiy v stroitel'nykh materialakh [Advances in the Application of Nanotechnology in Building Materials]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction]. 2012, no. 3, pp. 6–21. (In Russian)

10. Kiski S.S., Ageev I.V., Ponomarev A.N. et al. Issle-dovanie vozmozhnosti modifikatsii karboksilatnykh plas-tifikatorov v sostave modifitsirovannykh melkozernistykh betonnykh smesey [Investigation of the Possibility of the Carboxylate Plasticizers Modification in the Composition of Modified Fine-grained Concrete Mixtures]. *Inzhenerno-*

stroitel'nyy zhurnal [Magazine of Civilian Engineering]. 2012, no. 8, pp. 42–46. (In Russian)

11. Epifanovskiy I.S., Ponomarev A.N., Donskoy A.A., Kashirin S.V. Modifikatsiya svoystv polimernykh materialov malymi kontsentratsiyami fulleroidov [Modification of the Properties of Polymeric Materials with Fulleroides of Low Concentration]. *Perspektivnye materialy* [Perspektivnye materialy]. 2006, no. 2, pp. 15–18. (In Russian)

12. Yazdanbakhsh A., Grasley A.Z., Tyson B., Abu Al-Rub R.K. Distribution of Carbon Nanofibers and Nanotubes in Cementitious Composites. *Transportation Research Record*. 2010, vol. 1, pp. 95–98.

13. Samchenko S.V., Zemskova O.V., Kozlova I.V. The Efficiency of Application of Physical and Chemical Methods on the Homogeneous Dispersion of Carbon Nanotubes in Water Suspension. *Cement-Wapno-Beton*. 2015, vol. XX/LXXXII, no. 5, pp. 322–327.

14. Samchenko S.V., Zemskova O.V., Kozlova I.V. Stabilization of Carbon Nanotubes with Superplasticizers Based on Polycarboxylate Resin Ethers. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014, vol. 87, no. 12, pp. 1872–1876.

15. Rausch J., Zhuang R.C., Moder E. Surfactant Assisted Dispersion of Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Media. *Composites A*. 2010, vol. 41, pp. 1038–1046.

16. Mendoza O., Sierra G., Tobon J.I. Influence of Super Plasticizer and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the Stability of Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Dispersions for Cement Composites Applications. *Construction and Building Materials*. 2013, vol. 47, pp. 771–778.

17. Samchenko S.V., Zemskova O.V., Kozlova I.V. Stabilizatsiya dispersiy uglerodnykh nanotrubok pri ul'trazvukovoy obrabotke [Stabilization of the Dispersions of Carbon Nanotubes under Ultrasonic Treatment]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov* [Technology and Technology of Silicates]. 2014, vol. 21, no. 3, pp. 14–18. (In Russian)

18. Korolev E.V., Inozemtsev A.S. Effektivnost' fizicheskikh vozdeystviy dlya dispergirovaniya nanorazmernykh modifikatorov [Efficiency of Physical Effects for the Dispersion of Nanosized Modifiers]. *Stroitel'nye*

materialy [Construction Materials]. 2012, no. 1, pp. 1–4. (In Russian)

19. Ruan B., Jacobi A.M. Ultrasonication Effects on Thermal and Rheological Properties of Carbon Nanotubes Suspensions. *Nanoscale Research Letters*. 2012, vol. 7, pp. 127.

20. Korolev E.V., Kuvshinova M.I. Parametry ul'trazvuka dlya gomogenizatsii dispersnykh sistem s nanorazmernymi modifikatorami [Ultrasound Parameters for the Homogenization of Disperse Systems with Nanosized Modifiers]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2010, no. 9, pp. 85–88. (In Russian)

21. Roldugin V.I. O edinom mekhanizme deystviya poverkhnostnykh sil razlichnoy prirody [On a Single Mechanism of the Action of Surface Forces of Various Nature]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal]. 2015, vol. 77, no. 2, pp. 214–219. (In Russian)

22. Sobolev A.A. Strukturnye, reologicheskie i elektricheskie svoystva suspenziy tekhnicheskogo ugleroda razlichnoy stepeni okisleniya v polyarnoy i nepolyarnoy dielektricheskikh dispersionnykh sredakh [Structural, Rheological and Electrical Properties of Technical Carbon Suspensions of Different Oxidation Degrees in Polar and Non-polar Dielectric Dispersion Media]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal]. 2015, vol. 77, no. 3, pp. 364–377. (In Russian)

23. Zakharychev E.A., Kabina M.A., Razov E.N., Semenycheva L.L. Issledovanie ustoychivosti vodnykh suspenziy funktsionalizirovannykh uglerodnykh nanotrubok [Investigation of the Stability of Aqueous Suspensions of Functionalized Carbon Nanotubes]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal]. 2016, vol. 78, no. 5, pp. 556–561. (In Russian)

24. Tseluykin V.N. Poluchenie dispersiy fullerena S60 v vode [Obtaining Dispersions of C60 Fullerene in Water]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal]. 2016, vol. 78, no. 5, pp. 668–670. (In Russian)

25. Korolev E.V. Otsenka kontsentratsii pervichnykh nanomaterialov dlya modifitsirovaniya stroitel'nykh kompozitov [Estimation of the Concentration of Primary Nanomaterials for the Building Composites Modification]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2014, no. 6, pp. 31–34. (In Russian)

Received in April 2017.

Adopted in revised form in July 2017.

Approved for publication in July 2017.

About the authors: **Samchenko Svetlana Vasilevna** — Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Technologies of Cohesive Materials and Concretes, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; samchenko@list.ru;

Zemskova Olga Viktorovna — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Technologies of Cohesive Materials and Concretes, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; ov.zemskova@yandex.ru;

Kozlova Irina Vasilevna — Postgraduate student, Department of Technologies of Cohesive Materials and Concretes, **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; iv.kozlova@mail.ru.