

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ермагамбет Б.Т.<sup>1</sup>, Казанкапова М.К.<sup>2</sup>, Канагатов К.Г.<sup>3</sup>, Наурызбаева А.Т.<sup>4</sup>,  
Женисова А.К.<sup>5</sup> Email: Yermagambet1155@scientifictext.ru

<sup>1</sup>Ермагамбет Болат Толеуханулы – доктор химических наук, профессор, директор;

<sup>2</sup>Казанкапова Майра Куттыбаевна – PhD, ведущий научный сотрудник;

<sup>3</sup>Канагатов Коблан Гайниулы - магистр техники и технологии, младший научный сотрудник;

<sup>4</sup>Наурызбаева Асемай Турлановна – бакалавр, младший научный сотрудник;

<sup>5</sup>Женисова Акмарал Камжиевна – магистрант техники и технологии, младший научный сотрудник,

ТОО «Институт химии угля и технологии»,

г. Астана, Республика Казахстан

**Аннотация:** в статье приведены результаты по получению композиционных строительных материалов на основе углеродных наночастиц. Изучены физико-механические и теплофизические свойства (прочность на сжатие, водопоглощаемость, теплопроводимость, морозостойкость) полученных образцов. Выявлены зависимости физико-механических свойств композиционных материалов от количества наполнителя - углеродных нанотрубок (УНТ). Наибольший прирост прочности на сжатие, почти в 2 раза показали образцы, содержащие УНТ с концентрацией в 1,4 и 2,1% от массы связующего. Марка бетона увеличилась от М200 до М450.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, цемент, углеродные нанотрубки (УНТ), прочность, водопоглощаемость, теплопроводимость, морозостойкость.

## PRODUCTION OF COMPOSITE CARBON-CONTAINING CONSTRUCTION MATERIALS

Yermagambet B.T.<sup>1</sup>, Kazankapova M.K.<sup>2</sup>, Kanagatov K.G.<sup>3</sup>, Nauryzbaeva A.T.<sup>4</sup>,  
Zhenisova A.K.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Yermagambet Bolat Toleukhanuly – Doctor of Chemical Science, Professor, Director;

<sup>2</sup>Kazankapova Maira Kuttybaevna – PhD, Leading Researcher;

<sup>3</sup>Kanagatov Koblan Gainiuly - Master of Chemical Sciences and Technology, Junior Researcher;

<sup>4</sup>Nauryzbaeva Asemay Turlanovna – Bachelor, Junior Researcher;

<sup>5</sup>Zhenisova Akmaral Kamziyevna – Graduate student of Chemical Sciences and Technology, Junior Researcher,

LLP "INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY",

ASTANA, REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**Abstract:** the article presents the results of obtaining composite construction materials based on carbon nanoparticles. Physicomechanical and thermophysical properties (compressive strength, water absorption, heat conductivity, frost resistance) of the obtained samples were studied. Dependences of physico-mechanical properties of composite materials on the amount of filler-carbon nanotubes (CNTs) are revealed. The greatest increase in compressive strength, almost 2 times, showed samples containing CNTs with a concentration of 1.4 and 2.1% of the weight of the binder. The grade of concrete increased from M200 to M450.

**Keywords:** composite materials, cement, carbon nanotubes (CNT), strength, water absorption, thermal conductivity, frost resistance

УДК 621-039-419

Химия углерода открывает весьма широкие перспективы в получении композиции на основе углеродсодержащего сырья, в силу достижений последних лет в этой области. Благодаря уникальным свойствам, чрезвычайно высокой химической стойкости, термочности, термостойкости и удельной прочности углеродные композиты нашли применение в качестве материалов для изготовления углеродсодержащих огнеупорных, высокотемпературных композиционных материалов, модифицированных электродов, как наполнителей для шинной и резинотехнической промышленности, каталитических систем на основе углеродсодержащего сырья и др. [1].

В настоящее время применение наноматериалов для повышения функциональных свойств строительных материалов и изделий является новым перспективным направлением в науке и наукоемком производстве.

В мировой строительной индустрии стремительно возрастают доля и роль высокопрочных бетонов, способствующих развитию архитектурных форм и функционально новых видов сооружений. Бетоны классифицируют как многокомпонентные композиционные материалы на основе минеральных вяжущих,

свойства которых могут регулироваться в широких пределах за счет модификации различными добавками, в том числе наноразмерными [2, 3].

Одним из путей решения проблемы повышения физико-механических свойств материалов является создание композитов, которые формируются из структурно неоднородных веществ различными методами в зависимости от исходной структуры матрицы. В последние годы активные исследования проводятся для материалов на основе цементных вяжущих. Несмотря на принципиальное различие матричной основы важнейшими принципами, определяющими в конечном итоге свойства создаваемого композита, являются равномерность распределения упрочняющих наноразмерных структур в объеме материала и обеспечение химического взаимодействия между наполнителем и матрицей [4].

Углеродные нанотрубки обладают рядом важных свойств, среди которых отмечают их исключительную прочность и легкость проведения по ним электронов. Использование УНТ в строительстве, позволит создавать бетоны и смеси с повышенными прочностными характеристиками. Углеродные нанотрубки, обладающие высокими механическими характеристиками, рассматриваются как эффективное средство повышения физико-механических свойств композитных материалов. Они имеют свободные химические связи, поэтому могут обеспечивать лучшее сцепление бетонной смеси и заполнителя и, как следствие, повышать прочность материала. Так же нановолокна и нанотрубки могут играть роль армирующего материала из-за их высокой прочности и большого модуля упругости, а так же являются центрами направленной кристаллизации. Применение наноматериалов в строительстве должно, с одной стороны улучшить свойства строительных, с другой стороны, придать им новые. С точки зрения преимуществ, нанотехнологии в строительстве, как в одной из 10 целевых отраслей применения нанотехнологий, способны решить многие проблемы развивающегося мира [5, 6].

Незначительное количество работ по комплексному исследованию процессов структурообразования композитов, модифицированных наночастицами, не дает однозначного ответа на механизмы формирования новообразований, их объема, вида, размерности, дифференциальной пористости. В связи с этим проведение комплексных исследований влияния добавок на свойства и структуру композитов является актуальной задачей.

Целью экспериментальной работы является изучение влияния модифицирования бетона углеродными нанотрубками на физико-механические характеристики полученного композита. Исследование физико-механических свойств полученных материалов проводилась в лабораториях ТОО «Иннотехпроект» (г. Уральск, Казахстан).

Нами был использован Портландцемент с минеральной добавкой шлаком «Цем II /А –Ш 42,5 Н», ГОСТ 31108-2003, производитель «Heidelberg Cement» (Казахстан). Химический состав портландцемента приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав цемента

Вид цемента	Химический состав, %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
Портландцемент с минеральной добавкой шлаком «Цем II /А –Ш 42,5 Н»	20,6	4,98	4,71	63,5	1,15	0,7

Образцы углеродных нанотрубок (УНТ) получены в ТОО «Институт химии угля и технологии» (г. Астана, Казахстан). В качестве неподвижного слоя для получения УНТ использован катализатор на основе кобальта, который получен из 0,5 М CoCl<sub>2</sub> в спиртовом растворе в ультразвуковой ванне. В качестве носителя использовали зольную часть сланца месторождения «Кендырлык» (Казахстан) и сажу.

Для получения образцов золы сланца, образец предварительно дробили на молотковой дробилке (Molot-200) до фракции 0,1 мм, затем подвергали термической обработке в муфельной печи при температуре 900 °С в токе воздуха в течение 60 минут. Образцы сажи получены методом электрохимических превращений газов в электрическом поле высокого напряжения на электрохимической аэроионной установке серии В0-В9 в ОАО «Компания Absolute Kazakhstan» (г. Караганда, Казахстан) под руководством проф. А.В. Борисенко. Далее катализатор высушен в муфельной печи при 100 °С в течение 15 минут, обработан в инертной среде аргона при 400 °С в течение 1 часа.

Синтез УНТ методом газофазного осаждения (CVD) осуществлялся при атмосферном давлении в среде аргона при температуре 800 °С в течение 60 и 120 минут в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе (рис. 1).

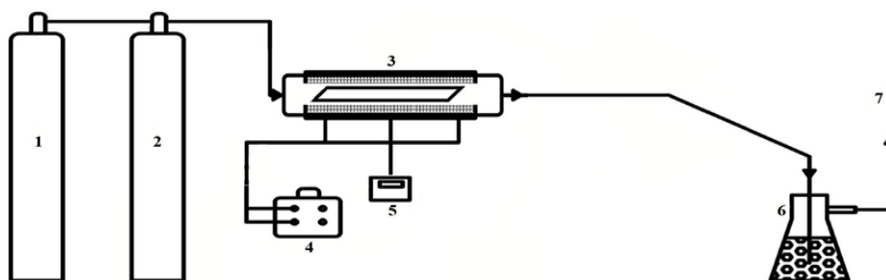


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки для синтеза УНТ: 1 – газовый баллон (аргон); 2 – монооксид углерода (СО); 3 – кварцевый реактор; 4 – ЛАТР; 5 – термодатчик; 6 – колба для контроля выхода газа; 7 – выход газа

Нагрев и охлаждения кварцевого реактора проводилась в инертной среде аргона, при скорости газа  $80 \text{ см}^3/\text{мин}$ . В качестве источника углерода был использован (углеродсодержащего сырья) монооксид углерода, скорость подачи составила  $80 - 100 \text{ см}^3/\text{мин}$ . В горизонтальный цилиндрический кварцевый реактор (3) (с внутренним диаметром 30 мм) загружали 7 г катализатора. Реактор обмотан нихромовой спиралью и изолирован асбестом для нагрева печи. Температуру в реакторе задавали с помощью нагревательного элемента (ЛАТР) (4) и контролировали по показаниям цифрового термодатчика «Овен ТРМ1» (5), снабженным термопарой типа хромель-алюмель, введенной в специальный карман реактора. Температура в реакторе поддерживалась с точностью  $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ . До  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  температура увеличивается со скоростью  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , после  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  увеличивается со скоростью  $1 \text{ }^\circ\text{C} / \text{мин}$ .

Нами использовано методика ввода УНТ и других модификаторов в состав цементных композитов, заключающаяся в ультразвуковой диспергации с последующем перемешивании исходных компонентов.

Полученная смесь заливается в специальные емкости до полного высыхания, с целью получения материала определенной формы (рисунок 2). Из бетонных смесей с добавками и без добавок были изготовлены контрольные образцы – кубы размером  $10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$ , распалубка осуществлялась спустя 24 ч, образцы хранились в лаборатории в нормальных температурно-влажностных условиях. Испытания бетонной смеси проводилось после 28 суток. Для приготовления, дозирования, перемешивания и уплатнения бетонной смеси было использовано смесительное и формовочное оборудование.

По завершении эксперимента, получаем композиционные строительные материалы, которые показаны на рисунке 3.



Рис. 2. Емкость для придания формы



Рис. 3. Композиционные строительные материалы

Определение прочности при сжатии бетона состоит в измерении минимальных усилий, разрушающих специально изготовленные контрольные образцы при их статическом нагружении с постоянной скоростью нарастания нагрузки, и последующем вычислении напряжений при этих усилиях.

Результаты испытаний образцов на прочность при сжатии представлены на рисунке 4.

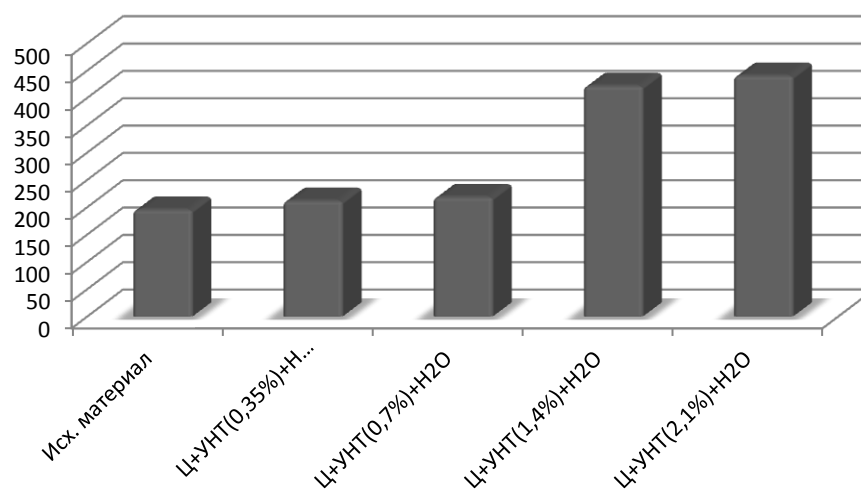


Рис. 4. Влияние концентрации УНТ на прочность цементного композита при сжатии

Наибольший прирост прочности (2 раза) на сжатие показали образцы, содержащие УНТ с концентрацией в 1,4 и 2,1 % от массы связующего. Эффективность УНТ проявилась во всем указанном диапазоне концентраций, что связано с морфологическими особенностями УНТ, который более совместим с матрицей строительного композита. Наблюдаемый прирост прочности объясняется тем, что УНТ играют роль центров кристаллизации продуктов гидратации связующих.

Как видно из таблицы 2, марка бетона увеличилась от М200 до М450.

Таблица 2. Физико-механические характеристики цементных композитов на основе УНТ

Состав	Прочность на сжатие			Класс бетона	Марка бетона	Водопоглощаемость, %	Теплопроводность, Вт/(м·К)
	кН	кгс/см <sup>2</sup>	МПа				
Контрольный	195,5	199,35	19,55	В15	М200	19,30	0,117
Цемент + УНТ(0,35%) + Н <sub>2</sub> O	211,7	215,87	21,17	В15	М200	12,80	0,207
Цемент + УНТ(0,7%) + Н <sub>2</sub> O	218,5	222,81	21,85	В15	М200	12,10	0,239
Цемент + УНТ(1,4%) + Н <sub>2</sub> O	421,8	430,12	42,18	В35	М450	11,20	0,165
Цемент + УНТ(2,1%) + Н <sub>2</sub> O	440,5	449,18	44,05	В35	М450	10,97	0,200

Определение водопоглощения проводилось по методике [7]. Образцы были помещены в емкость, наполненной водой, уровень воды был выше образцов на 4-5 см. Температура воды составляла 20<sup>0</sup> С. Время выдержки образца в воде составила 2 суток. После образцы извлекаются, вытирается отжатой влажной тканью и взвешивается на весах. Результаты эксперимента представлены на рисунке 5. Водопоглощаемость образцов уменьшается с увеличением содержания УНТ, что объясняется гидрофобностью УНТ.

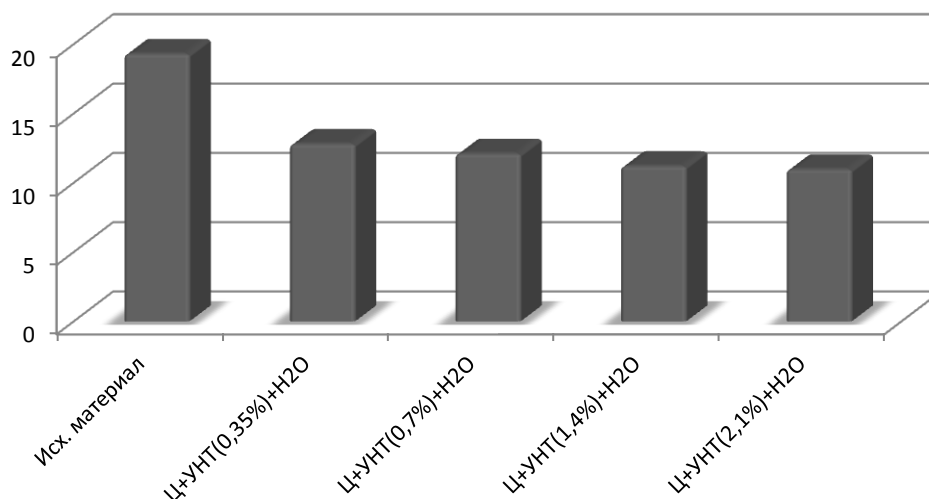


Рис. 5. Влияние концентрации УНТ на водопоглощаемость цементного композита

Определение теплопроводности проводилось по методике [8], на приборе ИТП-МГ4 «Зонд». Для измерения необходимо просверлить отверстие в образцах, глубиной до 6 сантиметров, затем смазать зонд аппарата теплопроводной пастой и зафиксировать зонд в отверстии. Через несколько минут результат выдается на экране прибора.

Эффективная теплопроводность композитов достигается при концентрации УНТ - 0,7% (рисунок 5). Образец, где содержание УНТ составляет 1,4%, показал теплоизоляционную характеристику (0,165 Вт/(м·К)), так как материалы с теплопроводностью менее 0,175 Вт/(м·°С) считаются теплоизоляционными. Применение современных теплоизоляционных материалов позволяет получить значительный технико-экономический эффект за счет уменьшения толщины ограждающих конструкций или снижения энергетических затрат на отопление зданий.

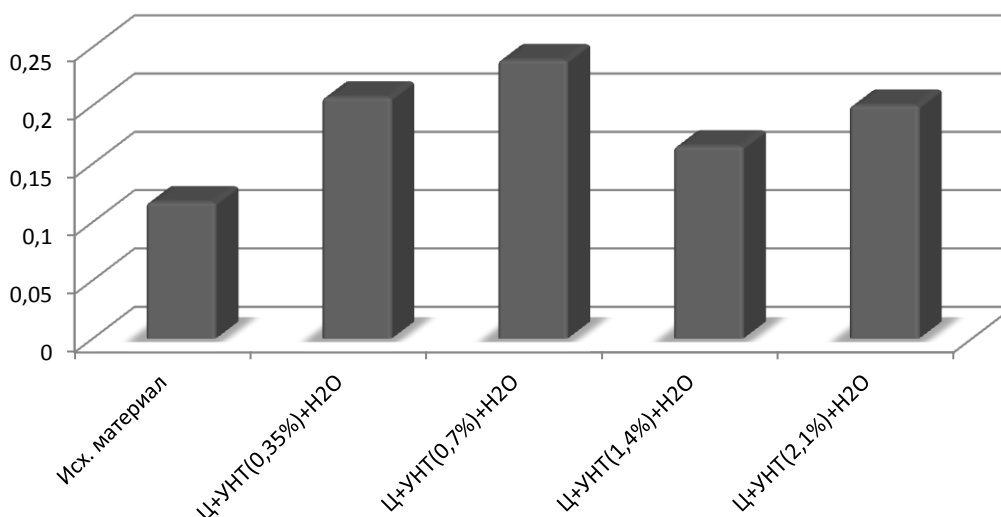


Рис. 6. Влияние концентрации УНТ на теплопроводность цементного композита

В целом, УНТ оказывают позитивное влияние на механические характеристики цементного камня. Однако природа этого явления требует дальнейшего изучения. Схема химизма взаимодействия функционализированных углеродных нанотрубок с цементным камнем, представленная ниже, весьма привлекательна, но недостаточны доказательства ее достоверности.

