

УДК 001.891.57

DOI: 10.46548/21vek-2022-1157-0034

**РОЛЬ НАНОМОДИФИКАТОРОВ В ОБЕСПЕЧЕНИИ БЕЗОПАСНОСТИ
ПОСТРОЕННЫХ ОБЪЕКТОВ**

© 2022

Панфилова Марина Ивановна, доцент кафедры «Общая и прикладная физика»**Леонова Данута Амброзьевна**, старший преподаватель кафедры «Общая и прикладная физика»,
Московский государственный строительный университет
(129337, Россия, Москва, Ярославское ш., 26, e-mails: 043210@mail.ru, Danuta1960@yandex.ru)**Горячева Анна Александровна**, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент,
доцент кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность»**Полянскова Екатерина Александровна**, кандидат биологических наук,
доцент кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность»
Пензенский государственный технологический университет

(440039, Россия, Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11, e-mails: ecolog81@rambler.ru)

Аннотация. При строительстве в сложных природных и геологических условиях одной из важных проблем являются водоносные трещины, рыхлые отложения в верхней трещиноватой части коренных пород. Гидроизоляция туннелей, шахтных стволов, заполнение пространства между креплением выработки и породой обеспечит безопасность, высокую степень надежности, безопасную эксплуатацию и долговечность построенных объектов. Серьезный интерес представляют тампонажные композиции с улучшенными технологическими свойствами. В работе рассмотрена возможность вовлечения углеродных нанотрубок в композитный раствор. Исследовано структурообразование композитных растворов с различным содержанием углеродных нанотрубок. Определена оптимальная концентрация углеродных нанотрубок, при которой скорость структурообразования достигает максимального значения. Установлено, что наибольший эффект по набору прочности достигается при добавке углеродных нанотрубок 0,012% к массе цемента. По отношению к образцу без добавок (контрольному) наблюдается возрастание скорости формирования структуры почти в 1,5 раза. Определено, что оптимальная добавка увеличивает прочность композитного раствора более чем на 50% по сравнению с контрольным образцом.

Ключевые слова: Тампонажные композиции, композитные растворы, безопасность, углеродные нанотрубки, структурообразование, оптимальная концентрация.

THE ROLE OF NANOMODIFIERS IN ENSURING THE SAFETY OF CONSTRUCTED OBJECTS

© 2022

Panfilova Marina Ivanovna, associate professor of the Department of General and Applied Physics,**Leonova Danuta Ambrozhevna**, senior lecturer of the Department of General and Applied Physics,
Moscow State University of Civil Engineering

(129337, Russia, Moscow, Yaroslavl'skoe Shosse, 26, e-mail: 043210@mail.ru, Danuta1960@yandex.ru)

Goryacheva Anna Alexandrovna, candidate of agricultural sciences, associate professor,
associate professor of the Department of Biotechnology and Technosphere Safety**Polyanskova Ekaterina Alexandrovna**, candidate of biological sciences,
associate professor of the Department of Biotechnology and Technosphere Safety
Penza State Technological University

(440039, Russia, Penza, BaydukovProyezd / Gagarin Street, 1a/11, e-mails: ecolog81@rambler.ru)

Abstract. During construction in difficult natural and geological conditions, one of the important problems are water-bearing cracks, loose deposits in the upper fractured part of the bedrock. Waterproofing of tunnels, mine shafts, filling the space between the workings and the rock will ensure safety, a high degree of reliability, safe operation and durability of the constructed facilities. Padding compositions with improved technological properties are of serious interest. The paper considers the possibility of involving carbon nanotubes in a composite solution. The structure formation of composite solutions with different content of carbon nanotubes has been studied. The optimal concentration of carbon nanotubes has been determined, at which the rate of structure formation reaches its maximum value. It was found that the greatest effect on strength gain is achieved by adding 0.012% carbon nanotubes to the cement weight. In relation to the sample without additives (control), there is an increase in the rate of formation of the structure by almost 1.5 times. It was determined that the optimal additive increases the strength of the composite solution by more than 50% compared to the control sample.

Keywords: Grouting compositions, composite solutions, safety, carbon nanotubes, structure formation, optimal concentration.

Введение. При строительстве в сложных природных и геологических условиях одной из важных проблем являются водоносные трещины, рыхлые отложения в верхней трещиноватой части коренных пород.

Гидроизоляция туннелей, шахтных стволов, заполнение пространства между креплением выработки и породой обеспечит безопасность, высокую степень надежности, безопасную эксплуатацию и долговечность построенных объектов. Для этих целей применяют тампонажные растворы [1-4].

Серьезный интерес представляют разработки высокоэффективных строительных материалов с применением нанотехнологического подхода. Наиболее перспективным является модифицирование цементных композиций с включением различных наномодификаторов при небольших дозировках добавок, введение которых существенно повышает эксплуатационные характеристики, а также помогает направленно руководить процессом структурообразования материала [5-8]. Для улучшения эксплуатационных свойств полимерных композиций в качестве модификаторов используют углеродные нанотрубки [9-13]. При введении малых (в процентном отношении) количеств углеродных нанотрубок (до 1 мас. %) очевиден эффект улучшения различных свойств: механических, электрических (увеличивается электропроводность), меняется теплопроводность, термостабильность и другие характеристики материалов.

Такой эффект определяется характеристиками, которыми обладают углеродные нанотрубки (УНТ), среди них: геометрические параметры, наличие на поверхности УНТ функциональных групп и т.д. [14-20]. Исследования, проводимые в данном направлении, нацелены на установление связи между составом нанодобавки и свойствами получаемого материала. В работе [9] представлен прогноз изменения свойств композитов после введения УНТ: при введении 0,05 мас. % возрастает модуль упругости эпоксидного композита на 17%, а прочности при изгибе – на 10% [19-24].

Применение УНТ – это фактически фибровое армирование, но происходит оно на микроуровне. Из литературы данных известно, что прочность цементного камня и модуль упругости увеличивается в разы даже при добавлении небольшого количества (0,001-2%) [11].

Целью данного исследования является изучение структурообразования композитных растворов (КР) в течение времени набора прочности для выявления оптимальной концентрации.

Материалы и результаты исследования. Для изучения влияния добавок на структурообразование цементного камня готовили композитные растворы. Состав композитного раствора на основе бентонита марки П1Т1 с добавками представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав композитного раствора на основе бентонита

№	Состав
1	Нанотрубки УМНТ
2	Бентонитовый порошок, марка П1Т1
3	Портландцемент М500
4	Натриевое жидкое стекло (ГОСТ13078-81), универсал, марка ТЕКС
5	Дистиллированная вода

Для получения КР в бентонит марки П1Т1 добавляли многослойные углеродные нанотрубки (УМНТ), встряхивали сухую смесь, добавляли воду, (водоцементное соотношение 2:1), перемешивали. Через 15 минут вводили цемент, перемешивали, а затем добавляли 5% жидкого стекла к весу смеси. Скорость перемешивания раствора, на протяжении всего периода приготовления составила 650 об/мин. Содержание в исследуемых КР варьировали от 0,000% (нулевой образец) до 0,036% к массе цемента.

В работе использовали бентонит марки П1Т1А Зырянского месторождения, полученные рентгенограммы которого приведены на рисунках 1, 2 (рентгеноструктурный анализ проводили с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3).

Выявлено, состав бентонита состоит из девяносто процентов бентонита, от трех до четырех процентов кварца, кальцита от двух до трех процентов, плагиоклаз – от двух до трех процентов, гематит – от одного до двух процентов, остальное – монтмориллонит. Монтмориллонит частично аморфизованный, или высокодисперсный, а также имеется на ориентированном препарате от одного до двух процентов кристаллита (опал). Установлено, что по степени насыщения содержание монтмориллонита составляет 90% в бентоните. Гранулометрический состав бентонита представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Гранулометрический состав бентонита

Образец	Максимальный размер частиц d_{95} , мкм	Средний размер частиц d_{50} , мкм	Частиц меньше 2 мкм, % по массе
Бентонит П1Т1А	38,361	5,669	18,36

На рисунке 3 приведено интегральное и дифференциальное распределение частиц по размерам в образце бентонит П1Т1А.

Согласно полученным результатам, бентонит П1Т1А имеет удельную поверхность 290 см²/г. Основной размер частиц находится в пределах 0,5-70 мкм. При этом 82% частиц порошка имеют размер менее 38 мкм, а 18% более мелких частиц, имеющих размер менее 2 мкм (в девятнадцать раз меньше).

В качестве модификатора использовали многослойные углеродные нанотрубки – представляют собой наномодификатор "Таунит", созданный сотрудниками Тамбовского государственного технического университета, полученный каталитическим пиролизом углеводородов, с образованием фуллереноподобных тубулированных связей и пучков углеродного наноструктурированного материала [17-19]. Основные его свойства представлены на рисунке 4.

Нанотрубки выполняют функцию армирующего материала, превращая цементный камень в прочную композитную систему [10].

Для определения прочности отвержденных образцов использовали гидравлический пресс Controls 50 - C0050/CAL50, и прибор Ребиндера-Гораздовского с



Рисунок 4 – Свойства УМНТ

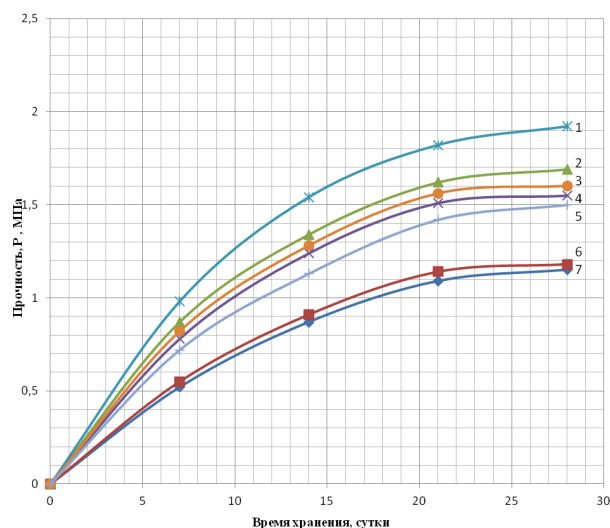


Рисунок 5 – Прочность композитных растворов на основе бентонита марки ПТТА от продолжительности хранения при различном содержании УМНТ к массе цемента, % 1-0,012; 2-0,016; 3-0,019; 4-0,009; 5-0,036; 6-0,005; 7-0,000

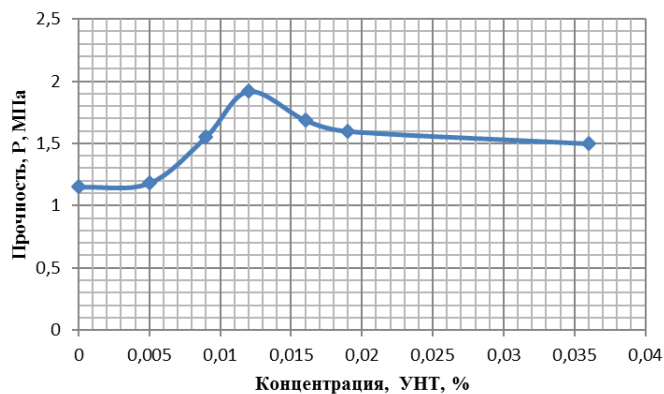


Рисунок 6 – Кинетика структурообразования от содержания УНТ

Прогнозируемые теоретически результаты доказаны. Графически установлено, что введение добавок УМНТ в вяжущее с концентрацией 0,012% к массе цемента к концу периода твердения максимально повышает прочность КР (по сравнению с контрольным образцом).

По отношению к образцу без добавок (контрольному) наблюдается возрастание скорости формирования структуры почти в 1,5 раза. При контакте углеродных нанотрубок с элементами клинкерного минерала происходит взаимодействие микрочастиц [9-15]. Наличие дополнительных сил притяжения приводит к повышению плотности, то есть микроструктура композитов с добавкой УМНТ уплотняется. В пустотах, появляются новообразования. Такие новообразования

по всему объему, для них характерна более высокая степень кристалличности. Увеличение степени упорядоченности структуры и повышает плотность упаковки [16-24].

Закключение. По результатам эксперимента установлено:

- композитный материал с добавкой 0,012% УМНТ имеет прирост прочности тампонажных композиций относительно контрольного образца. Оптимальная концентрация добавки (к массе цемента) для УМНТ соответствует 0,012%, обеспечивающая наибольшую скорость структурообразования раствора;

- определено, что возможно целенаправленно воздействовать на процессы структурообразования цементных композитов за счет введения нанодобавок на

основе УМНТ;

– рассмотрена возможность применения данного КР с целью обеспечения безопасной эксплуатации для строящихся сооружений.

Одной из ключевых проблем нанокмпоЗИТОВ остается изучение зависимости состав – структура – свойство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Яковлев, Г.И. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А.Ф. Бурьянов, В.И. Кодолов // Строительные материалы. – 2009. - № 3. – С. 99-102.
2. Ваучский, М.Н. Наномодификация бетона – абсолютная реальность / М.Н. Ваучский // Строительство: новые технологии, новое оборудование. – 2009. - №2. - С. 47-52.
3. Низина, Т.А. Оценка эффективности влияния наномодификаторов на прочностные и реологические характеристики цементных композитов в зависимости от вида пластифицирующих добавок / Т.А. Низина, С.Н. Кочетков, А.Н. Пономарев, А.А. Козеев // Региональная архитектура и строительство. – 2013. - № 1. – С. 43-49.
4. Пономарев, А.Н. Техничко-экономические аспекты и результаты практической модификации конструкционных материалов микродобавками нанодисперсных фуллероидных модификаторов / А.Н. Пономарев // Вопросы материаловедения. – 2003. - № 3. – С. 49-57.
5. Efremova, S.Y., Zubrev, N.I., Panfilova, M.I., & Matveyeva, T. V. (2019). Composite systems using ash from burning production waste. Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, , 337(1) doi:10.1088/1755-1315/337/1/012034 Retrieved from www.scopus.com
6. Zubrev, N.I., Ustinova, M.V., Zhuravleva, M.A., Panfilova, M.I., & Efremova, S.Y. (2020). Obtaining composite solutions with the addition of ash from the burning of fuel oil. [Получение композитных растворов с добавлением золы от сжигания мазута] Ecology and Industry of Russia, 24(3), 10-13. doi:10.18412/1816-0395-2020-3-10-13
7. Panfilova, M.I., Zubrev, N.I., Efremova, S.Y., Yakhkind, M.I., & Gorbachevskii, V.P. (2020). Strengthening of water-saturated soils of the bases of underground structures with composite solutions modified by industrial waste, boehmite. Case Studies in Construction Materials, 12 doi:10.1016/j.cscm.2019.e00323
8. Panfilova, M.I., Zubrev, N.I., Gorbachevskii, V.P., & Efremova, S.Y. (2020). The renewal of the bearing capacity of rubble masonry by the composite solution. Paper presented at the Journal of Physics: Conference Series, , 1425(1) doi:10.1088/1742-6596/1425/1/012068 Retrieved from www.scopus.com
9. Пудов, И.А. Наномодификация портландцемента водными дисперсиями углеродных нанотрубок: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Пудов Игорь Александрович. – Казань, 2013. – 185 с.
10. Хузин, А.Ф. Цементные композиты с добавками многослойных углеродных нанотрубок: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Хузин Айрат Фаритович. – Казань, 2014. – 182 с.
11. Kazuyoshi, T. The science and technology of carbon nanotubes / T. Kazuyoshi, Y. Tokio, F. Kenichi // Elsevier. – 1999. – 206 p.
12. Пономарев, А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии / А.Н. Пономарев // Инженерно-строительный журнал. – 2009. - № 6. С. 25-33.
13. Пат. 2196731 Российская Федерация, МПК6 С 04 В 28/02. Полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа / А.Н. Пономарев, В.А. Никитин. - № 2000124887А; заявл. 21.09.2000; опубл. 20.01.2003, - 9 с.
14. Юдович, М.Е. Наномодификация пластификаторов, регулирование их свойств и прочностных характеристик литых бетонов / М.Е. Юдович, А.Н. Пономарев // Стройпрофиль. – 2007. - № 6. – С. 49-51.
15. Булярский, С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение / С.В. Булярский. – Ульяновск: ООО «Стрежень», 2011. – 478 с.
16. Konsta-Gdoutos, M.S. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials / M.S. Konsta-Gdoutos, et al. // Cement and Concrete Research. – 2010. - № 40. – p. 1052-1059.
17. Карпова, Е.А. Модификация цементного бетона комплексными добавками на основе эфиров поликарбоксилата, углеродных нанотрубок и микрокремнезема / Е.А. Карпова, А.Э. Мохамед, Г. Скрипюнас, Я. Керене, и др. // Строительные материалы. – 2015. - № 2. – С. 40-47.
18. Строкова В.В., Ерохина И.А., Куртова И.А., Бухало А.Б. Неавтоклавный ячеистый бетон на основе модифицированного вяжущего [Электронный ресурс] Сб. докладов Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь в начале нового столетия». Губкин. 2007.
19. Панченко, А. И. Особо тонкодисперсное минеральное вяжущее «Микродур»: свойства, технология и перспективы использования / А. И. Панченко, И. Я. Харченко // Строительные материалы. – 2005. – № 10. – С. 76 - 78.
20. Камбефор, А. Инъекция грунтов. Принципы и методы : перевод с французского / А. Камбефор. – М., Энергия, 1971. 332 с.
21. Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированного модифицированного камня. Автореф. дис. канд. техн. наук. СПб., 2009. С.19.
22. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Кодолов В.И., Крутиков В.А., Фишер Ф.-Б., Керене Я. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками // Строительные материалы. 2009. №3. С.99-102.
23. Круглицкий Н.Н. Способы модифицированной микронаполнителей / Н.Н. Круглицкий, Е.И. Прийма, Л.А. Кулик // Строительные материалы и конструкции. – 1981. – №4. – С.27-28.)
24. Пономарев А.Н. Полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа [Текст] /А.Н. Пономарев. Патент РФ на изобретение №2196731, заявл. 21.09.2000, опубл. 20.01.2003; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «АСТРИН» (RU).

Статья поступила в редакцию 01.02.2022

Статья принята к публикации 10.03.2022