

Міністерство освіти і науки України  
Київський національний університет будівництва і архітектури

На правах рукопису

Суханевич Марина Володимирівна

УДК 666.971.699.82

**НАУКОВІ ЗАСАДИ ОТРИМАННЯ ГІДРОІЗОЛЯЦІЙНИХ РОЗЧИНІВ  
НА ОСНОВІ ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ  
ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОДОБАВКАМИ**

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор  
**Пушкарьова Катерина Костянтинівна,**  
Київський національний університет будівництва і архітектури,  
завідувач кафедри будівельних матеріалів.

- Офіційні опоненти:
- доктор технічних наук, професор  
**Саницький Мирослав Андрійович,**  
Національний університет «Львівська політехніка»,  
завідувач кафедри будівельного виробництва;
  - доктор технічних наук, професор  
**Мішутін Андрій Володимирович,**  
Одеська державна академія будівництва і архітектури,  
завідувач кафедри «Автомобільні дороги і аеродроми»;
  - доктор технічних наук, доцент  
**Костюк Тетяна Олександрівна,**  
Харківський національний університет будівництва і архітектури,  
завідувач кафедри будівельних матеріалів і виробів.

Захист відбудеться 02 липня 2020 р. о 13<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.056.05 Київського національного університету будівництва і архітектури за адресою: 03037, м. Київ, Повітрофлотський проспект, 31, ауд. 466.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Київського національного університету будівництва і архітектури за адресою: 03037, м. Київ, Повітрофлотський проспект, 31 та на сайті університету за адресою [www.knuba.edu.ua](http://www.knuba.edu.ua).

Автореферат розісланий 02 червня 2020 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради

О.П.Бондаренко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Підвищення водонепроникності будівельних конструкцій, особливо для стратегічно важливих, відповідальних об'єктів, стає пріоритетною проблемою, яку можна вирішити за рахунок використання цементних розчинів, здатних захищати поверхню від проникнення води та відновлювати цілісність частково зруйнованих об'єктів інфраструктури.

До найбільш розповсюджених та доступних видів вторинної гідроізоляції відносять тонкошарові покриття різного механізму дії, виготовлені з розчинів на основі портландцементів, модифікованих мінеральними та полімерними добавками. Однак такі багатокомпонентні системи мають ряд недоліків, а саме знижену корозійну стійкість, тріщиностійкість, морозостійкість, що зменшує їх термін експлуатації та знижує довговічність конструкцій.

Традиційно прийнятий концептуальний підхід до проектування складів гідроізоляційних розчинів на основі портландцементу передбачає регулювання макро-, мезо- та мікрорівнів ієрархічної структури матеріалу для досягнення необхідних експлуатаційних властивостей. На сьогодні цей підхід себе вичерпав, оскільки якісного покращення властивостей та створення принципово нових матеріалів не відбувається. Тому перспективним напрямом, що відповідає потребам сьогодення та вимогам до сучасних будівельних матеріалів, вбачається використання нанотехнологій, які дозволяють включити в композиційну побудову штучного каменю нанорівень ( $10^{-9}$  м) та системно, послідовно регулювати всі складові ієрархічного ланцюга.

У галузі будівельного матеріалознавства використання наноматеріалів з розмірами частинок до 100 нм за останні 20 років підтвердило можливість одержання якісно відмінних за структурою і властивостями конструкційних та спеціальних матеріалів завдяки підвищеній активності нанорозмірних частинок у складі матриці, зокрема цементній.

Для гідроізоляційних розчинів, які в затверділому вигляді є тонкошаровими покриттями, з усіх існуючих та досліджених нанооб'єктів доцільним вбачається застосування вуглецевих нанодобавок видовженої форми (нанотрубки, нановолокна) завдяки їх унікально високим фізико-механічним характеристикам, значній поверхневій енергії та здатності виступати як в ролі центрів кристалізації новоутворень певної морфології, так і дисперсної арматури нанорівня.

Використання можливостей нанорівневого регулювання структури та властивостей гідроізоляційних розчинів дозволить також вирішити проблему адгезії покриття до старого бетону у напрямку створення єдиного композиту з елементами «самозаліковування» основи, нівелювання границі поділу в системі «покриття-основа» та подовження строку служби споруди.

Враховуючи перспективність покращення властивостей гідроізоляційних цементних розчинів за рахунок керування структурою штучного каменю, починаючи з нанорівня, та маючи зростаючу кількість бетонних споруд, які потребують відновлення та гідроізоляції, актуальним є питання розробки наукових засад проектування складів та технології виготовлення вискоефективних

наномодифікованих гідроізоляційних розчинів, що дозволять вирішити проблеми підвищення термінів експлуатації та надійності існуючих будівельних конструкцій.

**Метою роботи** є розробка науково-концептуальних засад отримання наномодифікованих гідроізоляційних розчинів, що передбачає направлене регулювання складу та структури на всіх ієрархічних рівнях з урахуванням не тільки адитивного, але й синергетичного ефектів, що забезпечить підвищення експлуатаційних властивостей гідроізоляційних розчинів та водонепроникних покриттів на їх основі.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась відповідно до концепції Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014 рр., затвердженої розпорядженням Кабінету Міністрів України у 02.04.2009 році.

Роботу виконано на кафедрі будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури в рамках науково-дослідної роботи № 1ПБ-2011 „Розробка фізико-хімічних основ синтезу гідроізоляційних та ремонтних матеріалів на основі модифікованих композиційних цементів» (номер державної реєстрації 0111 U 008758) Міністерства освіти і науки України, науково-технічної роботи № 460-2013 за державним замовленням Держінформнауки України «Розроблення технологічних основ виробництва механоактивованого бетону, армованого нановуглецевими матеріалами» (номер державної реєстрації 0113 U 007588) та науково-дослідної роботи 1ПБ-2015 «Фізико-хімічні основи формування структури та властивостей гідроізоляційних покриттів і бетонів на основі портландцементів, модифікованих вуглецевими нанодобавками» (номер державної реєстрації 0115 U 005064). У зазначених роботах автор виконувала обов'язки відповідального виконавця.

#### **Задачі дослідження:**

- дати визначення та довести необхідність використання нанорівня для направленого регулювання властивостей портландцементних систем при одержанні композиційних матеріалів із наперед заданими властивостями;
- обґрунтувати вибір наномодифікаторів за критеріями хімічного складу, структури, форми, вільної поверхневої енергії, міцності, деформативності тощо з урахуванням проявлення адитивного та синергетичного ефектів при взаємодії з цементною матрицею з метою синтезу штучного каменю із заданими властивостями;
- теоретично встановити та практично підтвердити вибір дисперсійного середовища для вуглецевих нанодобавок за критеріями сумісності та синергетичного впливу на цементну матрицю задля одержання композитів з регульованими властивостями;
- показати ефективність сумісного використання ПАР різних типів, обраних в якості дисперсійного середовища для вуглецевих нанодобавок, що оцінюється шляхом підвищення водонепроникності, тріщиностійкості та міцності покриттів;
- розробити теоретичні основи сумісного регулювання нано- та мікрорівня цементних систем та концептуальні засади композиційної побудови гідроізоляційних розчинів різних механізмів дії (поверхневої та проникної) з урахуванням особливостей взаємодії основи з покриттям;

- оптимізувати склади гідроізоляційних розчинів з використанням методів математичного планування експерименту за критеріями водонепроникності, адгезійної міцності, тріщиностійкості;
- здійснити промислове впровадження наномодифікованих гідроізоляційних покриттів різного механізму дії (проникної, поверхневої), обґрунтувати їх техніко-економічну ефективність та раціональні технології нанесення на конструкцію;
- розробити рекомендації щодо практичної реалізації розроблених концепцій побудови цементних розчинів та покриттів на їх основі для гідрозахисту та відновлення бетонних і залізобетонних споруд.

*Об'єкт досліджень* – процеси структуроутворення портландцементних композицій в присутності наномодифікаторів з урахуванням особливостей керування властивостями отриманих на їх основі гідроізоляційних розчинів за рахунок комплексного та послідовного регулювання їх структури на нано-, мікро- і мезорівнях.

*Предмет досліджень* – гідроізоляційні будівельні розчини з покращеними експлуатаційними властивостями на основі наномодифікованих цементних композицій.

*Методи досліджень.* У роботі використано комплексний метод дослідження, що передбачає теоретичні дослідження, які базуються на системному аналізі підходів до створення гідроізоляційних покриттів різного механізму дії, теоретичних та практичних концепціях використання нанорозмірних об'єктів у цементних композиціях для регулювання їх структури та властивостей, теорії самоорганізації цементних систем. Дослідження фізичних, фізико-механічних та експлуатаційних властивостей матеріалів проводили згідно з нормативними документами ДСТУ - Б В.2.7 - 126:2011 «Суміші будівельні модифіковані. Загальні технічні умови»; ДСТУ - Б В.2.7-23-95 «Розчини будівельні. Загальні технічні умови». Експериментальні дослідження продуктів гідратації цементного каменю виконані з застосуванням сучасних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового, диференціально-термічного, а також електронної растрової мікроскопії.

Оптимізацію складів наномодифікованих в'язучих композицій та покриттів на їх основі проведено із застосуванням експериментально-статистичних методів планування експерименту.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

– вперше розроблено науково-концептуальні засади композиційної побудови гідроізоляційних розчинів на основі наномодифікованих портландцементних систем та доведено необхідність врахування ще одного рівня структури – нанорівня, який має визначальний вплив на формування мікро- та мезорівнів штучного каменю та містить наступні елементи: кристали новоутворень та субмікрочастинки, аморфні фази у вигляді глобул гелю C-S-H та інших гідратних сполук, глобулярні пори всередині гелю та міжглобулярні, міжшарові пори нанорозмірного рівня;

– запропоновано принципи композиційної побудови гідроізоляційних розчинів проникної дії для відновлення бетонних поверхонь на основі цементних композицій, модифікованих комплексними добавками, отриманими з використанням

нанотехнологій, що полягають у використанні солей-електролітів у поєднанні з диспергованими у пластифікаторі неочищеними вуглецевими нанотрубками. Такий підхід дозволяє підвищити адгезійну міцність покриття, водонепроникність та корозійну стійкість захищеної конструкції;

– подальший розвиток отримали науково-концептуальні засади розроблення гідроізоляційних покриттів поверхневої дії при використанні наномодифікованих цементних композицій за рахунок направленою регулювання процесів їх структуроутворення при введенні комплексної добавки, яка включає алюмосилікати певної будови та дисперговані у пластифікаторі вуглецеві наноречовини, ефект від дії комплексної добавки проявляється у створенні впорядкованої щільної структури за рахунок епітаксiального нарощування продуктів гідратації (гідросилікатів та гідроалюмосилікатів) на поверхні вуглецевих нанодобавок, при цьому спостерігається зменшення величини відкритої пористості цементного каменю в межах 65...75%;

– встановлено сумісність дії поверхнево-активних речовин і вуглецевих нанодобавок та показано, що синергетичний ефект від введення двох складових має місце при використанні пластифікаторів меламінформальдегідного та лігносульфонатного (з ефірами полікарбоксилатів) складу, що підтверджується зростанням міцності та водонепроникності штучного каменю;

– досліджено вплив структури алюмосилікатних добавок (каркасної, шаруватої) на зміну фазового складу новоутворень цементного каменю і їх морфологію в присутності нанодобавок різної форми (трубки, пластини), їх сумісного розташування в об'ємі цементної матриці, та встановлено подальший вплив утвореної структури на синтез композиційних матеріалів з регульованими властивостями: високими показниками міцності, водонепроникності, атмосферостійкості та корозійної стійкості.

**Практичне значення одержаних результатів** роботи визначається можливостями вирішення прикладних задач будівельного матеріалознавства та технології сучасних гідроізоляційних цементних розчинів на основі встановлених наукових закономірностей та концептуальних підходів. Отримані кількісні залежності взаємозв'язку водонепроникності та тріщиностійкості покриттів з параметрами їхньої структури дозволяють ставити задачі направленою формування і обґрунтування вимог до складу та особливостей технології виготовлення матеріалів з комплексом заданих властивостей.

Результати досліджень забезпечують високу техніко-економічну ефективність наномодифікованих цементних покриттів за показниками міцності, водонепроникності, тріщиностійкості, адгезії до мінеральної пористої основи тощо.

Практично отримано важливі результати для створенні гідроізоляційних ремонтних покриттів, а саме:

– удосконалено технологію введення вуглецевих нанодобавок до складу в'язучої речовини, яка полягає у диспергуванні наночастинок у розчині пластифікатора робочої концентрації за допомогою гомогенізатора кавітаційного принципу дії, що забезпечує рівномірне розподілення нанотрубок по всьому об'єму матеріалу та відсутність агрегації і осідання частинок;

– розроблено і оптимізовано склади гідроізоляційних розчинів на основі

наномодифікованих цементів з добавками алюмосилікатів шаруватої та каркасної будови з покращеними експлуатаційними властивостями, в тому числі з високою водонепроникністю, тріщиностійкістю та корозійною стійкістю;

– розроблено технологічну схему виробництва і випущено дослідно-промислові партії сухих будівельних сумішей для отримання гідроізоляційних покриттів різного механізму дії.

Економічний ефект від використання розробленого гідроізоляційного розчину проникної дії, який був нанесено на внутрішню стіну та підлогу підвалу виробничого цеху ТОВ ОПБМ (м. Обухів) становить 69 грн на 1 м<sup>2</sup>. Загальний економічний ефект, отриманий при виготовленні 480 м<sup>2</sup> гідроізоляційного покриття проникної дії складає 33,4 тис. грн і досягається за рахунок використання відносно недорогих і недефіцитних сировинних матеріалів. Економічний ефект від використання розробленого гідроізоляційного наномодифікованого розчину проникної дії, який був нанесено на внутрішню стіну та підлогу підвалу виробничого цеху ТОВ ОПБМ (м. Обухів) становить 25 грн на 1 м<sup>2</sup>. Загальний економічний ефект, отриманий при виготовленні 600 м<sup>2</sup> гідроізоляційного покриття проникної дії складає 63,3 тис. грн і досягається за рахунок зниження собівартості сировинних матеріалів. Економічний ефект від використання розробленого наномодифікованого гідроізоляційного розчину поверхневої дії, який було нанесено на зовнішню поверхню фундаменту виробничого приміщення ТОВ «Уманьрембуд» (м. Умань), становить 19 грн. на 1 м<sup>2</sup>. Загальний економічний ефект, отриманий при виготовленні 316 м<sup>2</sup> гідроізоляційного покриття поверхневої дії, становить 60,4 тис. грн.

Результати роботи автором впроваджено в учбовий процес Київського національного університету будівництва і архітектури при підготовці курсу лекцій з дисципліни «Технології виготовлення композиційних матеріалів та виробів спеціального призначення» для магістрів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» освітньої програми «Технологія будівельних конструкцій, виробів та матеріалів», «Будівельне матеріалознавство для гідротехнічного будівництва» для бакалаврів освітньої програми «Гідротехнічне будівництво», курсу лекцій «Будівельне матеріалознавство», при підготовці магістерських робіт.

**Особистий внесок здобувача** полягає у аналізі стану проблеми, науковому обґрунтуванні та формулюванні мети, завдань, основних напрямків дисертаційних досліджень. Сформульовано принципи підвищення водонепроникності бетонних та залізобетонних конструкцій завдяки нанесенню гідроізоляційних покриттів на основі наномодифікованих цементів. Вивчено взаємозв'язок між видом вуглецевих нанодобавок та хімічним складом ПАР, що забезпечують проявлення синергетичного ефекту та значно покращують міцність і водонепроникність покриттів. Розроблено та впроваджено в практику технічні рішення на виготовлення наномодифікованих цементних композицій та технології гідроізоляції бетонних поверхонь. Авторіві належать основні ідеї опублікованих праць, окремі складові теоретичних та експериментальних досліджень, а також аналіз та узагальнення результатів роботи. Особистий внесок здобувача у наукові роботи, написані у співавторстві, полягають у наступному:

– дослідження та аналіз експлуатаційних властивостей наномодифікованих

гідроізоляційних розчинів [3,5,18, 22,27,40, 42];

– встановлення закономірностей структуроутворення в цементних композитах, модифікованих вуглецевими нанодобавками у дисперсіях пластифікаторів різного типу [4,7,8,24,26];

– вивчення впливу мінеральних та полімерних добавок різного складу та будови на підвищення спеціальних властивостей гідроізоляційних розчинів на основі шлакомістких цементів [6, 30, 47, 48];

– узагальнення результатів щодо ефективності використання модифікаторів різних типів та природи на покращення експлуатаційних властивостей гідроізоляційних покриттів проникної дії [9,10,11, 13,17, 20,23, 29, 34, 41, 49];

– розвиток уявлень про механізми впливу вуглецевих нанодобавок на процеси структуроутворення шлакомісткого цементного каменю за рахунок удосконалення технології їх введення в цементну матрицю [46];

– оцінка ефективності комплексного підходу щодо проектування складу гідроізоляційного розчину, що полягає у оптимізації матеріалу на всіх рівнях структури, зорема на мезо-, мікро- та нанорівнях [25, 28, 31, 32, 33];

– узагальнення результатів щодо ефективності сумісної роботи механоактивованого кварцового піску та дисперсій вуглецевих нанотрубок у пластифікаторах при введенні їх до складу портландцементних композицій [43];

– обґрунтування концепції створення гідроізоляційних покриттів різного механізму дії за рахунок модифікації їх структури на різних ієрархічних рівнях [14,15,19, 50].

Дисертація здобувача не містить результатів кандидатської дисертаційної роботи.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень доповідались та обговорювались на конференціях: 6-й міжнародній науково-практичній конференції „Aqua-Stop» «Гидроизоляцияционные, кровельные и теплоизоляцияционные материалы» (м. Санкт-Петербург, Російська федерація, 2010 р.), міжнародній науково-практичній конференції „Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів” (м. Харків, 2010 р.), міжнародних конференціях „Структурообразование, прочность и механика разрушения композиционных строительных материалов и конструкций» (м. Одеса, 2010, 2011, 2014, 2015 рр.), XIX міжнародній науково-практичній конференції «Иновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения» (м. Щьолкіно, АР Крим, 2011 р.); міжнародній науково-практичній конференції «Енергозбереження в будівництві. Будівельні суміші. Гіпс та вироби на основі гіпсу. Системи сухого будівництва» (м. Пуща-Водиця, 2013 року), міжнародній науково-практичній конференції «Нові рішення в області гідроізоляції. Сучасні гідроізоляційні та покрівельні матеріали промислового, цивільного і дорожнього будівництва» (м. Київ, 2013 р.); II-му міжнародному науково-практичному семінарі «Производство энерго- и ресурсосберегающих строительных материалов и изделий» (м. Ташкент, Узбекистан, 2013 р.); міжнародному семінарі «Моделирование и оптимизация композитов» (м. Одеса, 2014 р.); VIII міжнародній науково-технічній WEB-конференції «Композиційні матеріали» (м. Київ, 2014 р.); міжнародній науково-практичній



конференції «Бетони та добавки для бетону в сучасному будівництві: актуальні питання виробництва та застосування» (м. Київ, 2014 р.); міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні гідроізоляційні та покрівельні матеріали» (м. Київ, 2014 р.); 5-й міжнародній науково-технічній конференції по будівельним матеріалам, конструкціям і спорудах «Проблемы надежности и долговечности инженерных сооружений и зданий на железнодорожном транспорте» (м. Харків, 2015 р.); 19-International Baustoftagung Tagungsbericht IBAUSIL (м. Ваймар, Німеччина, 2015 р.), міжнародній конференції «Нетрадиційні цементи та бетони» (м. Брно, Чехія, 2015 р.), 3, 4, 5 міжнародних науково-практичних конференціях «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2014, NANO-2015, NANO-2016) (м. Львів, 2014, 2015, 2016 рр.), I міжнародній науково-практичній конференції «Наноматеріали і нанотехнології у виробництві будівельних матеріалів» (м. Київ, 2016 р.), VI міжнародній конференції «Актуальні проблеми інженерної механіки» (м. Одеса, 2019 р.), IX міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (м. Чернігів, 2019 р.), всеукраїнській науково-практичній конференції „Сучасні будівельні матеріали і конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд” (м. Макіївка, 2010 р.), 7-мій всеукраїнській науково-технічній конференції «Проблеми сучасного залізобетону» (м. Рівне, 2013 р.); 69-75 науково-практичних конференціях КНУБА (м. Київ, 2008-2014 рр.), науково-практичній конференції «Будівлі та споруди спеціального призначення: сучасні матеріали та конструкції» (м. Київ, 2018 р.).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 50 друкованих роботах, в тому числі, 23 статті у наукових фахових виданнях; з них 5 включено до міжнародних наукометричних баз (Index Copernicus, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory та інші); 2- у періодичних виданнях іноземних держав, що індексуються наукометричними базами (Scopus, Index Copernicus), 1 патент України на корисну модель, 10 статей в інших наукових виданнях України, 16 тез доповідей міжнародних та вітчизняних конференцій, з яких 10 публікацій одноосібні.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 350 сторінках друкованого тексту основної частини, яка складається зі вступу, шести розділів та висновків. Повний обсяг дисертації складає 275 сторінок і включає анотацію на 18 сторінках, 90 рисунків, 47 таблиць, список використаних джерел із 305 найменувань на 32 сторінках та 9 додатків на 25 сторінках.

## ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано стан проблеми та актуальність її розв'язання, сформульовано мету та основні задачі досліджень, відзначено наукову новизну, практичне значення роботи, особистий внесок здобувача.

**У першому розділі** наведено огляд стану даної наукової проблеми та визначено теоретичні передумови досліджень. Огляд здійснювався системно у відповідності до задач досліджень і передбачав аналіз досвіду використання та вимог, що висуваються до гідроізоляційних матеріалів на основі мінеральних в'язучих речовин. Визначено принципи створення ефективних гідроізоляційних матеріалів різного механізму дії та показано відомі у будівельному матеріалознавстві шляхи

регулювання структури цементної матриці на мезо- та мікрорівнях, а також закономірності її формування у тонкому шарі.

Традиційно гідроізоляцію бетонних споруд проводять задля захисту від проникнення дощової, техногенної, підземної напірної або безнапірної води всередину конструкцій, а при наявності у підземних або техногенних водах ще й агресивних іонів – для запобігання руйнуванню конструкцій від корозії. Проблеми гідрозахисту конструкцій досліджували такі науковці як Ф.М. Іванов, Б.В. Гусев, В.І. Бабушкін, А.С. Файвусовіч, Н.К. Розенталь, С.Н. Алексєєв, П.В. Кривенко, А.М. Плугін, А.В. Мішутін. Розробкою складів та дослідженнями властивостей гідроізоляційних матеріалів на цементній основі займалися В.І. Бабушкін, А.А. Плугін, Р.Ф. Рунова, Л.О. Шейніч, О.В. Кондращенко, Т.О. Костюк. Враховуючи вимоги сьогодення, гідроізоляційні матеріали повинні характеризуватися високою водонепроникністю, водостійкістю, механічною та адгезійною міцністю, хімічною стійкістю.

Огляд інформаційних джерел дозволив визначити принципи композиційної побудови гідроізоляційних матеріалів на цементній основі, які на сьогодні переважно виготовляються за технологією сухих будівельних сумішей. Такі суміші складаються, в основному, з неорганічної в'язучої речовини (портландцементу), фракціонованого дрібного заповнювача, мікронаповнювачів у вигляді мінеральних добавок та полімерних речовин в вигляді редиспергованих порошків та волокнистих наповнювачів – скляної або полімерної фібри.

У нормативних документах (ДСТУ Б.В.2.7.-126-2011) визначено два види жорстких гідроізоляційних цементних розчинів, що відрізняються механізмом взаємодії з пористою основою: поверхневої дії (Г1) та проникної дії (Г4, Г5). Матеріали виконують спільну функцію - захист від проникнення води в мінеральну основу, їх наносять на поверхню подібним способом – обмазуванням або штукатуренням, проте отримані покриття відрізняються механізмом взаємодії з конструкцією, що обумовлене компонентним складом цементної матриці.

Так, перші створюють на поверхні основи щільний водонепроникний шар, що запобігає проникненню вологи в структуру бетону, а другі – проникають в основу за рахунок осматичного тиску та сприяють синтезу в поровому просторі гідратних новоутворень, що кольматують капілярно-пористу структуру бетону і тим самим підвищують його водонепроникність.

Розробкою складів та дослідженням механізмів структуроутворення гідроізоляційних розчинів проникної дії займалися вчені різних країн, в тому числі А.В. Русінов, С.М. Логвінков, С.А. Фроєнченко, В.І. Бабушкін, О.В. Кондращенко, А.А. Плугін, К.К. Пушкарьова, Т.О. Костюк та інші. Особливостями складу цементної матриці є наявність активної складової - комплексу солей електролітів, що забезпечують ефект проникнення в порову структуру бетону. Перевагою таких покриттів є можливість відновлення конструкції зі зворотного боку дії води.

Проте гідроізоляційні матеріали проникної дії мають певні недоліки, пов'язані зі значним вмістом активних компонентів – солей електролітів, які у незв'язаному вигляді можуть викликати надмірне висолоутворення на поверхні, а також нерегульований синтез кристалогідратів у поровому просторі бетону, що здатний спровокувати деформаційне напруження в структурі, яке з часом призведе до

тріщиноутворення, зниження щільності і водонепроникності конструкції.

У будівництві найбільшого поширення набула штукатурна жорстка гідроізоляція на основі портландцементу, що виготовляється за технологією сухих будівельних сумішей. До її переваг можна віднести простоту та ретельність підбору рецептур, можливість механізувати технологію нанесення, а недоліком є низька тріщиностійкість, що в разі порушення адгезії покриття з основою призводить до втрати водонепроникності. Особливістю композиційної побудови цементної матриці є модифікація мікрорівня за рахунок використання мінеральних добавок та рідиспергованих порошків полімерів, а мезорівень регулюють шляхом оптимізації гранулометричного складу дрібного заповнювача.

Спільною проблемою для гідроізоляційних покриттів двох типів, що визначає їх ефективність застосування, є адгезійна міцність в системі «покриття-основа», успішне вирішення якої дозволить підвищити довговічність та надійність конструкцій.

Новим підходом до отримання композиційних матеріалів, зокрема гідроізоляційних, є модифікація матриці спеціально синтезованими нанорозмірними речовинами різного складу. У якості модифікаторів цементної матриці широко застосовують нанорозмірні оксиди ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та інші), наноречовини (C-S-H-речовини, наноцеоліти, наноглини), вуглецеві нанодобавки у вигляді астраленів, фулеренів, одно- та багат шарових нанотрубок. Такий підхід в нанотехнології отримав назву «знизу вверху», або «молекулярне конструювання» і передбачає побудову крупних елементів з дрібних - атомів та молекул. Механізм впливу пов'язаний з контрольованим синтезом основних гідратних сполук цементного каменю, інтенсифікацією процесу, створенням умов для зародкоутворення, збільшенням центрів кристалізації, прискоренням кристалізації новоутворень заданого складу.

Значний внесок у розвиток теорії наномодифікації в'язучих речовин вуглецевими нанотрубками зробили Т. Вагнер, Т. Ковард, М.Н. Ваучський, Г.І. Яковлєв, Г.Н. Первушин, Б.В. Гусєв, Ю.Д. Чистов, С.М. Толмачов, В.М. Дерев'яно, Н.В. Кондратьєва, наукові дослідження яких дозволили направлено регулювати процеси структуроутворення в матриці та отримувати будівельні композиційні матеріали з покращеними властивостями. Крім того, видовжена форма нанотрубок дозволяє використовувати їх як підкладку для синтезу кристалічних новоутворень заданої морфології, та виконувати роль наноарматури. До факторів, що стримують широке впровадження вуглецевих нанотрубок є їх висока вартість, складність рівномірного розподілення в цементній матриці, вибір дисперсійного середовища, склад якого б підсилював дію нанотрубок у напрямку покращення експлуатаційних властивостей композиту.

Передбачувана ефективність використання вуглецевих нанотрубок у складі гідроізоляційних розчинів викликана, в першу чергу, шестигранною формою структурних елементів згорнутих пластин, по-друге, їх видовженою формою, по-третє, їх власною високою міцністю, і на останок - високою поверхневою енергією для формування композиційних матеріалів у тонкому шарі.

Іншим підходом нанотехнології є принцип «зверху вниз», який передбачає зменшення розмірів частинок з більшого до меншого з використанням різних

технологічних приладів – млинів, кавітаторів, диспергаторів тощо (К. Соболев, Ю.М. Баженов, М.Я. Бікбау, А. Chatterjee та інші). До таких технологій відносять активацію компонентів композиційного матеріалу, в тому числі і хімічними способами, наприклад, при введенні кристалогідратів. Підвищення міцності цементного каменю спостерігається у тому випадку, коли активатор тверднення характеризується здатністю до подальшої гідратації у напрямку росту кристалогідратів з одночасним армуванням композиту, оскільки відрізняється голчастим або повздовжно-волокнистим габітусом кристалів.

Крім того, важливу роль відіграє ступінь дисперсності мінеральних добавок, вивченням питань їх впливу на структуру штучного каменю займалися Ю.М. Баженов, П.Г. Комохов, С.С. Капрієлов, О.Г. Ольгинський, В.І. Бабушкін, А.А. Плугін, В.М. Вировий, В.І. Соломатов та інші. Мікронаповнювачі залежно від їх розміру приймають участь у заповненні пустот і пор, або у процесах гідратації як центри кристалізації новоутворень за рахунок хемосорбції іонів  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , при цьому відбувається утворення агрегатів «в'язуча речовина-наповнювач» за рахунок високої поверхневої енергії частинок, зміцнення контактної зони між цементним каменем і заповнювачами бетону. Введення тонкодисперсних наповнювачів у гідроізоляційні розчини сприяє ущільненню їх структури в тонкому шарі та покращенню адгезійної міцності між новим та старим цементним каменем за рахунок високої поверхневої енергії.

Синтез довговічного композиційного матеріалу на основі цементних речовин (В.Д. Глуховський, П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова, М.А. Саницький, Л.О. Шейнич, Р.Ф. Рунова, В.І. Гоц та інші) заснований на регулюванні складу продуктів гідратації штучного каменю в напрямку синтезу низькоосновних гідросилікатів кальцію, гідроалюмінатів кальцію та цеолітоподібних сполук. Вказаний підхід досягається модифікуванням цементної матриці активними мінеральними (метакаолін, цеоліт, вапняк) та техногенними добавками (зола-винесення ТЕС, доменний гранульований шлак тощо), що дозволяє отримати регульовану структуру, задану морфологію та склад новоутворень, обґрунтоване співвідношення між кристалічною та гелевидною фазами. Такий підхід є виправданим для досягнення заданих експлуатаційних властивостей композиційних матеріалів та відповідає відомій схемі керування властивостями матеріалу в системі «склад-структура-технологія-властивості» (В.А. Вознесенський).

Аналіз інформаційних джерел щодо створення гідроізоляційних розчинів на основі портландцементу та шляхів підвищення їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей дозволяє висунути **гіпотезу** про можливість створення ефективних гідроізоляційних покриттів різного механізму дії за рахунок комплексного регулювання всіх рівнів структури, в тому числі, нанорівня – для вирішення задач направленої регулювання складу, структури та морфології новоутворень шляхом використання вуглецевих нанодобавок у дисперсійному середовищі аніонних ПАВ, можливості досягнення синергетичного ефекту у напрямку покращення фізико-механічних, експлуатаційних властивостей покриттів при сумісному включенні всіх рівнів ієрархічної структури, в тому числі, на мезорівні – за рахунок оптимізації гранулометричного складу та активації поверхні дрібного заповнювача, на мікрорівні – за рахунок використання активних

алюмосилікатних добавок різної будови (каркасної, шаруватої), та на нанорівні – шляхом введення в цементну матрицю дисперсії аніоноактивних ПАР з нанорозмірними вуглецевими речовинами (неочищеними вуглецевими нанотрубками, терморозширеним графітом), в результаті чого буде спостерігатися інтенсифікація кристалізації новоутворень та мати місце формування більш щільного водонепроникного шару завдяки епітаксіальному нарощуванню продуктів гідратації на поверхні вуглецевих нанодобавок. Введення в цементну композицію наноречовин з підвищеною поверхневою енергією сприятиме інтенсифікації процесів структуроутворення, що будуть виконувати роль основи для формування новоутворень заданої морфології, прискорювати процеси зрощення кристалів (збільшення площі зрощення) та створення щільної структури штучного каменю, збільшувати адгезійну міцність нового покриття до старого бетону основи, сприяти процесу проростання покриття в основу та створювати ефект «самовідновлення» бетону.

У другому розділі обґрунтовано принципи вибору нанорозмірних вуглецевих добавок для цементної матриці гідроізоляційного композиційного матеріалу. Також розроблено теоретичні основи синтезу комплексної наномодифікуючої добавки, яка складається з дисперсійного середовища, вибраного з аніонних поверхнево-активних речовин, що використовують в якості добавок-пластифікаторів для цементних бетонів, та вуглецевих наноречовин – неочищених багат шарових нанотрубок (НВНТ) та терморозширеного графіту (ТРГ) (рис.1). Принцип синтезу комплексної нанорозмірної добавки підпорядкований вирішенню наступних питань:

- рівномірного розподілення вуглецевих наноречовин в структурі цементного композиту;
- запобігання агрегації та седиментації вуглецевих наноречовин в розчині;
- стабілізації та збереженню у часі рівномірного та зваженого розподілення вуглецевих наноречовин в розчині полімеру;
- досягнення синергетичного ефекту від поєднання нанорозмірної полімерної складової (ПАР) та вуглецевого компонента, що буде мати позитивний вплив на експлуатаційні властивості штучного каменю.

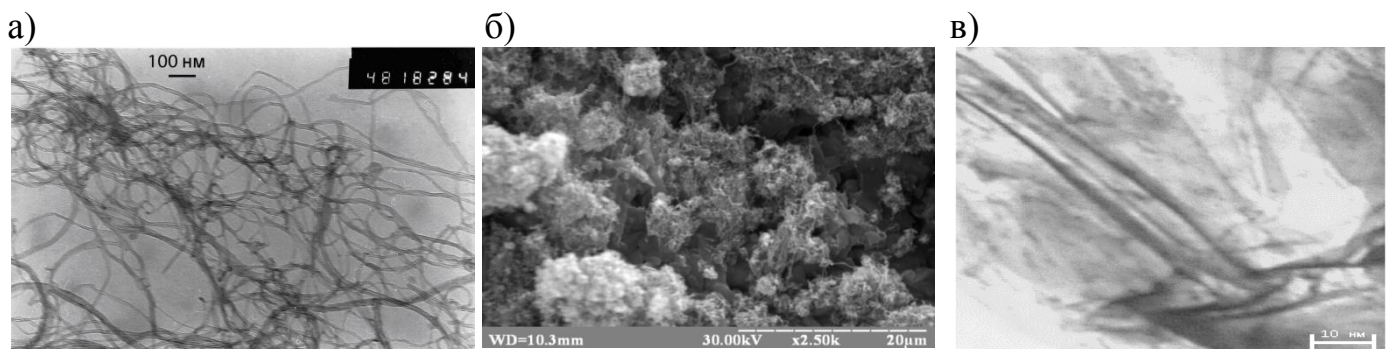


Рисунок 1– Фотографії вуглецевих нанотрубок очищених (а), неочищених вуглецевих нанотрубок (б), терморозширеного графіту (в), виконані з використанням трансмісійного електронного мікроскопу (а,в) та з використанням електронного мікроскопу зі збільшення x2500

Зниження вартості технологічного рішення від використання вуглецевих нанодобавок можливо шляхом заміни очищених вуглецевих нанотрубок (ВНТ) (діаметр 10...20 нм) на неочищений продукт (НВНТ), який містить залишок 6...20% аеросилу, та терморозширений графіт (ТРГ), що є проміжною речовиною при синтезі ВНТ. Останній представляє собою вуглецеві нанопластинки, що мають складну порову структуру, яка містить мікро- (0,72...92 нм), мезо- (1,2...2,0 нм) та макропори (22...25 нм). Пластини згодом згортаються у багат шарові трубки. Особливістю ТРГ є його низька насипна густина, тому кількість його введення в дисперсію ПАР є значно нижчою, ніж кількість нанотрубок.

Було встановлено, що для гомогенізації речовин найкращим є змішувач кавітаційного принципу дії, здатний не тільки рівномірно розподілити вуглецеві речовини у полімерній матриці, але й зменшувати їх розміри за рахунок додаткової диспергації.

Використовуючи лазерно-кореляційну спектроскопію досліджено властивості отриманих дисперсій, а саме стабільність, середній розмір частинок, розподіл частинок за фракціями. За результатами оцінки взаємодії дисперсійного середовища, вибраного з ряду пластифікуючих добавок для бетону (лігносульфонатного, нафталінформальдегідного, меламінформальдегідного та полікарбоксилатного складів), було встановлено значне зменшення середнього розміру частинок при вмісті нанотрубок в дисперсії до 0,5...1,0 мас. %.

Показано, що обрані пластифікуючі добавки в повній мірі можуть бути використані як дисперсійне середовище для вуглецевих нанооб'єктів: дисперсії є стабільними в часі, не спостерігається осідання та агрегування наночастинок.

Визначення ефективності впливу комплексних наномодифікуючих добавок на механічні властивості цементної матриці показало, що найбільш істотний позитивний вплив мають добавки, в яких дисперсійне середовище представлено лігносульфонатними з ефірами полікарбоксилатів (Sika-Plast 520) та меламінформальдегідними (Muraplast FK-98) пластифікаторами незалежно від виду вуглецевої речовини. Має місце збільшення міцності шлакомісткого цементного каменю на стиск на 21...39%, та на згин – на 13...24% відповідно, порівняно з міцністю зразків з добавкою тільки пластифікатора. Вірогідно, що ефективність співпраці нанотрубок з пластифікаторами пов'язана не тільки з хімічним складом останніх, а й з їх структурою, яка містить в собі бензолні кільця.

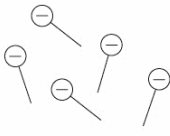
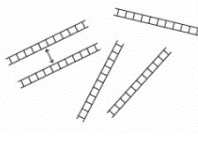
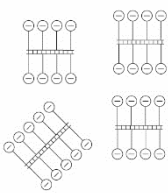
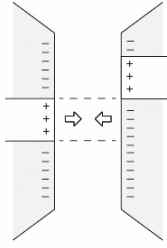
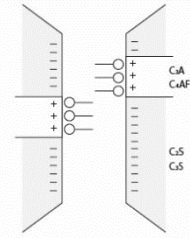
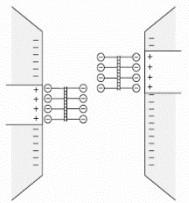
Встановлений ефект пояснюється процесами взаємодії між двома нанорозмірними складовими комплексної добавки – аніонним полімером та вуглецевими наноречовинами – неочищеними нанотрубками або терморозширеним графітом, що представляють собою певні фізичні явища на поверхні поділу «полімер-вуглецева речовина» (таблиця 1).

Дослідження фазового складу продуктів гідратації цементних композицій, модифікованих комплексною нанодобавкою на основі меламінформальдегідного пластифікатора та НВНТ у ранні строки твердіння та через 1 рік (рис.2) показали синтез гідросилікатних новоутворень та поступове епітаксіальне зрощенням кристалів.

Аналізуючи фотографії мікроструктури, можна зауважити, що неочищені вуглецеві нанотрубки сприяють утворенню пластинчатих гідросилікатів кальцію

гексагональної форми, які пошарово нарощуються, утворюючи досить щільну та міцну структуру (рис. 2,б).

Таблиця 1 – Механізм взаємодії складових комплексної наномодифікуючої добавки з цементною матрицею

<p>1. Молекули пластифікатора ПАР</p> 	<p>2. НВНТ, ТРГ</p> 	<p>3. ПАР + НВНТ/ ПАР+ТРГ</p> 	<p>4. Цемент без пластифікатора</p> 	<p>5. Цемент з пластифікатором (ЛСТ)</p> 	<p>6. Цемент з пластифікатором та НВНТ/ТРГ</p> 
<p>Молекули аніонного ПАР</p>	<p>Міжмолекулярне притягування, коагуляція, седиментація</p>	<p>Правило вирівнювання полярності, адсорбція, стійкість дисперсної системи (теорія ДИФО)</p>	<p>Електростатичне притягування між різноіменно зарядженими ділянками поверхні частинок</p>	<p>Адсорбція аніонного ПАР на ділянках поверхні з позитивними поверхневими зарядами, нейтралізація і усунення електростатичного притягування</p>	<p>Адсорбція модифікованого нанотрубками/ ТРГ аніонного ПАР (ЛСТ) на ділянках поверхні з позитивними поверхневими зарядами, перезарядження та заміна електростатичного притягування відштовхуванням</p>

Такі новоутворення в продуктах гідратації зразка з чистим пластифікатором взагалі відсутні. З часом присутність нанотрубок сприяє повній перекристалізації голчатих кристалів у пластинки (рис. 2, б), які розташовані одна поверх одної і за формою нагадують кристалічну решітку графіту. Це явище може бути пояснене епітаксіальним нарощуванням гідросилікатів кальцію за рахунок формування кристалів на поверхні вуглецевих нанотрубок, які сформовані з декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових площин.

Введення дисперсій НВНТ призводить до структурних змін у цементно-піщаному розчині з утворенням щільної оболонки на поверхні твердих фаз зерен цементу та кварцового піску. Збільшується число контактних взаємодій у структурованих граничних шарах та формуються просторові каркасні чарунки у цементній матриці зі щільними шарами кристалогідратів, що призводить до загального ущільнення матриці. У контактній зоні немодифікованої цементної матриці спостерігаються кристали гідросилікату кальцію з «рихлою» упаковкою (рис.2,а), в той час як у структурі наномодифікованого каменю переважають

гідросилікатні фази з більш щільною упаковкою та направленим ростом новоутворень відносно вуглецевих наноб'єктів (рис.2, б).

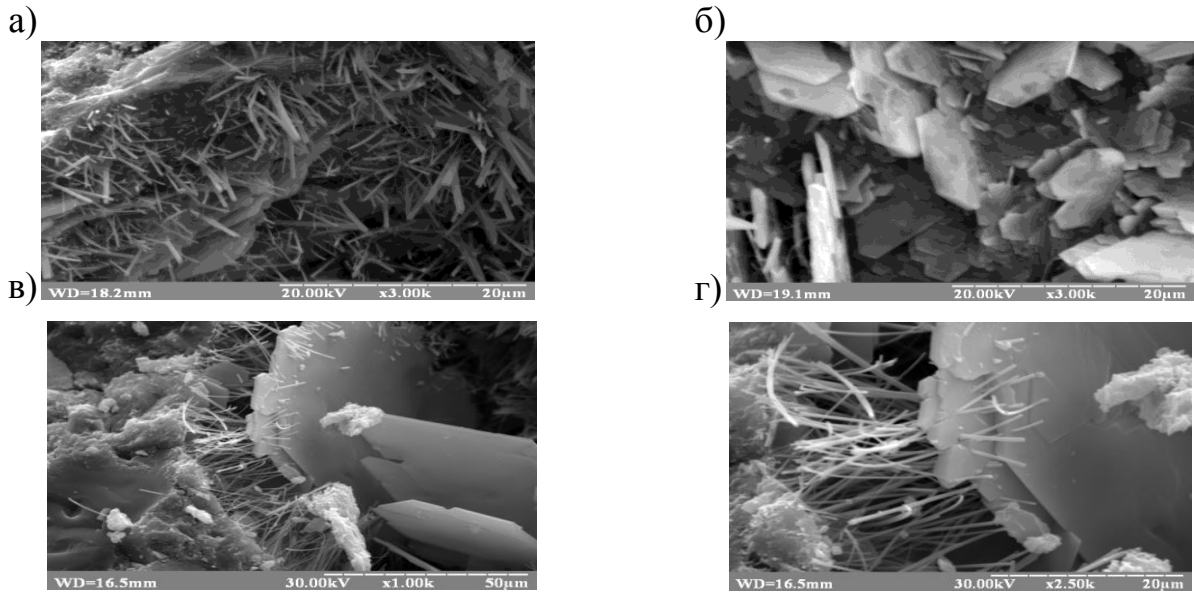


Рисунок 2 - Фотографії мікроструктури штучного каменю на основі: шлакомісткого цементу з добавкою 1 мас.% дисперсії неочищених вуглецевих нанотрубок в пластифікаторі Muraplast FK-98 (після твердіння протягом 7 (а, в) та 90 діб (б, г) відповідно при збільшенні x3000 (а,б), x1000 (в), x2500 (г))

Фізико-хімічними методами аналізу підтверджено здатність вуглецевих нанодобавок прискорювати процеси гідратації портландцементної матриці. Це підтверджується результатами рентгенофазового та електронно-мікроскопічного аналізів. Утворюються гідросилікати кальцію на поверхні трубок та пластин, та формується щільна структура цементного каменю. Перевагами неочищених вуглецевих нанотрубок можна вважати наявність нанорозмірного аерогелю (у кількості 6-20%), який сприяє додатковому заповненню міжпорового простору та формуванню нанодисперсних фаз C-S-H (рис.2, г).

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що при наномодифікації матриці змінюється морфологія кристалогідратів з формуванням контактної зони підвищеної щільності на поверхні твердої фази. Дослідження структури цементного каменю показало формування в присутності нанотрубок голчастих та волокнистих новоутворень, що армують цементний камінь на нанорівні. Крім того, встановлено позитивний вплив наномодифікації на порову структуру цементної матриці у напрямку формування мікро- та нанопор близького діаметра, також спостерігається їх упорядкованість. Показано, що в структурі переважають закриті пори, що сприяє підвищенню водонепроникності та корозійної стійкості композиційного матеріалу. Отриманий ефект можна пояснити з точки зору енергетичної взаємодії між складовими системи, оскільки вуглецеві наноб'єкти створюють велику кількість некомпенсованих поверхневих зарядів та відбувається формування електрокінетичних перешкод для переносу агресивних речовин крізь тіло штучного каменю.

На основі узагальнення отриманих результатів розроблено вимоги до



нанорозмірних речовин, які можуть використовуватися у якості модифікаторів цементної матриці, що забезпечують інтенсифікацію синтезу дрібнопористої структури, яка з часом прагне до ущільнення за рахунок епітаксiального нарощування новоутворень та зміни характеру порової структури штучного каменю. При цьому має місце:

- направлене формування структури кристалогідратів за рахунок введення готових центрів кристалізації заданої морфології;
- прискорення процесів гідратації та рівномірне розподілення гідратів у міжзерновому просторі;
- інтенсифікація процесу фізичної взаємодії вуглецевих нанодобавок з поверхнею пластифікатора за рахунок направленої взаємодії бензольних кілець та гексагональних поверхонь площини вуглецевої речовини.

Нанорівень в структурі цементного каменю може бути визначений як рівень, що містить наступні елементи: кристали новоутворень, субмікрочастиці, аморфні фази у вигляді глобул гелю C-S-H та інших гідратних сполук, глобулярні пори всередині гелю та міжглобулярні, міжшарові пори нанорозмірного рівня.

Встановлено, що наявність активних вуглецевих нанодобавок (очищених та неочищених вуглецевих нанотрубок, терморозширеного графіту) змінює умови формування нанорівня матриці та має вплив на формування інших рівнів структури штучного каменю, в тому числі мікро-, мезо- та макрорівнів.

Теоретичні узагальнення та практичні дослідження дозволили встановити принципову схему взаємодії складових комплексної нанорозмірної добавки, що відповідає за регулювання нано- та мікрорівня штучного каменю та сприяє створенню щільної, бездефектної, дрібнопористої мікроструктури. Блок-схема реалізації концепції синтезу наномодифікованих гідроізоляційних розчинів різного механізму дії наведена на рисунку 3.

**В третьому розділі** представлено моделі взаємодії гідроізоляційного покриття з неорганічною основою (поверхневий або проникний принцип дії), та показано різницю фізико-хімічних процесів, що протікають на границі поділу фаз при використанні наномодифікованих розчинів.

Принципи створення наномодифікованих цементних композитів направлені на синтез хімічно нерівноважних систем з високою адгезійною міцністю. Створення достатньо міцних адгезійних зв'язків в системі «цемент-наповнювач» можливо лише у тому випадку, коли поверхнева енергія наповнювача значно перевищує поверхневу енергію цементу. Цей висновок базується на термодинамічній концепції адгезії, і відповідності до якої основна роль у формуванні адгезійної міцності відводиться співвідношенню величин поверхневої енергії адгезива та субстрату. Для рідин еквівалентним поняттям поверхневої енергії служить поверхневий натяг.

Для *покривних проникної дії* незалежно від речовинного складу цементної матриці основним компонентом, що визначає здатність до проникнення в пористу основу, є активні хімічні речовини - комплекс солей електролітів у заданому співвідношенні. При нанесенні покриття на пористу основу створюються умови для дифузії іонів всередину бетону, які зв'язуються з портландитом та синтезують нерозчинні кристалогідрати, що заповнюють пори та порожнини.

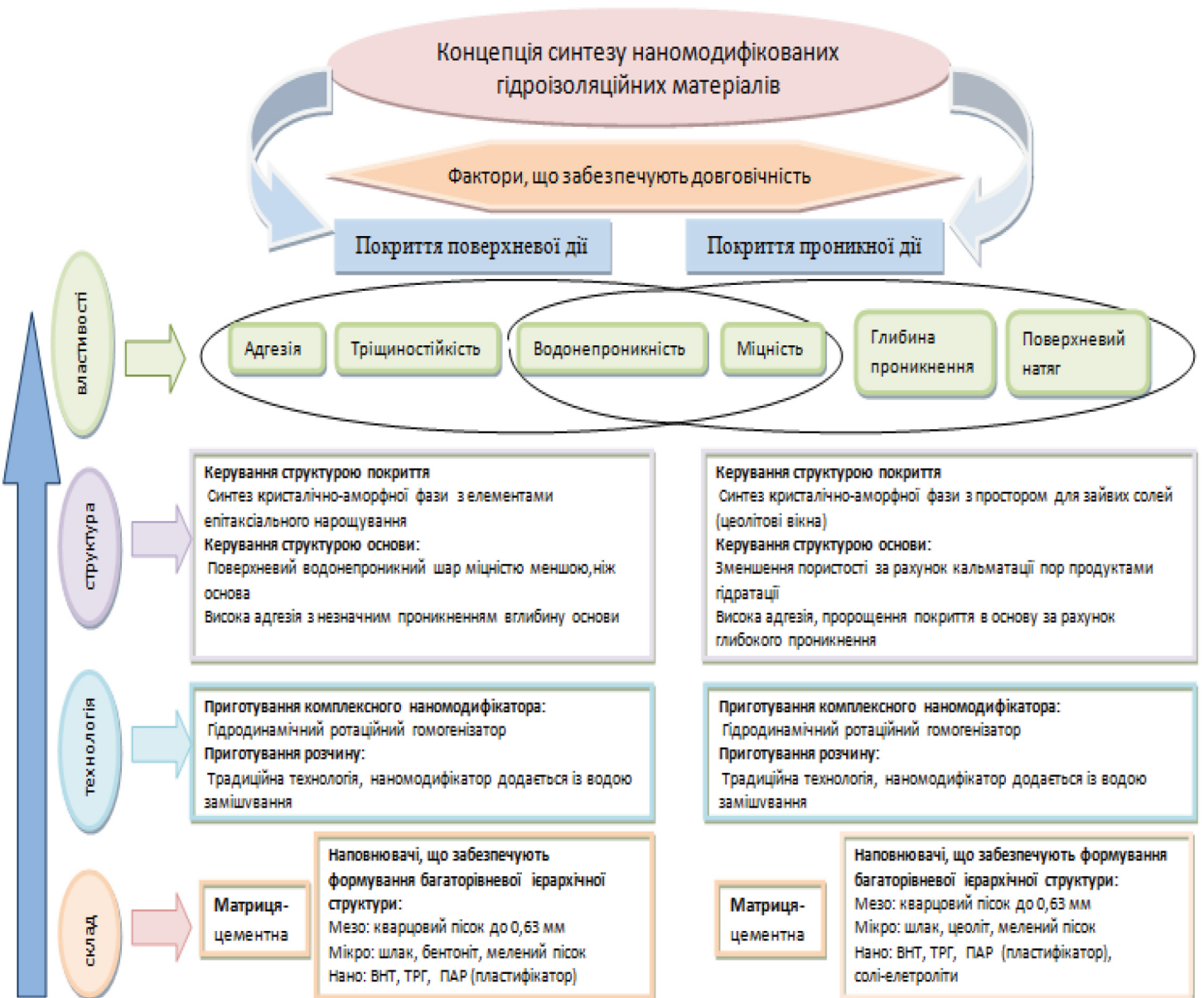


Рисунок 3 – Блок-схема реалізації концепції синтезу наномодифікованих гідроізоляційних матеріалів

Процес формування адгезійної міцності базується на синтезі фізичних, хімічних та донорно-акцепторних зв'язків на поверхні розділу. У достатній мірі спостерігається процес дифузії іонів та молекул в пористу основу, причому проходить він тим швидше, чим ближчими за хімічною природою є гідроізоляційний розчин та основа (бетонна, керамічна, кам'яна).

При додаванні до цементного розчину комплексної наномодифікуючої добавки акцент зміщується в бік переважання фізичної взаємодії внаслідок зростання поверхневої енергії в системі та прискорення процесу проникнення іонів в основу і формування кристалогідратів заданого складу.

Вбачається правильним пояснити формування міцного адгезійного шару в системі «покриття-основа» за рахунок хімічної взаємодії, дифузійного проникнення та електро-релаксаційної взаємодії.

Гідроізоляційні покриття поверхневої дії виконують функцію захисту бетону

від проникнення води (з одночасним підвищенням його корозійної стійкості, морозостійкості) за рахунок сил фізичної та хімічної взаємодії. Процес дифузійного проникнення протікає в меншій мірі, глибина проникнення розчину в основу становить близько 2-3 мм. Механізм дії покриттів на основі портландцементу пояснюється процесами механічної, хімічної взаємодії та незначного дифузійного проникнення. При наномодифікації цементної матриці збільшується кількість вільної поверхневої енергії в системі та відбувається протягування зарядів подвійного електричного шару покриття та бетону, формується більше число контактів, а сила їх взаємодії зростає. Також має місце зміна пористості бетону основи (до 5%), оскільки дія покриттів направлена на захист від проникнення води по поверхні.

Розглянуті моделі взаємодії тонкошарового покриття і бетонної основи базуються на традиційних уявленнях про поверхневі явища між однорідними системами. Вивчення адгезійної міцності покриттів на основі традиційних та наномодифікованих цементних систем показали їх ефективність незалежно від механізму дії гідроізоляційних покриттів.

**У четвертому розділі** теоретично обґрунтовано принципи композиційної побудови гідроізоляційних матеріалів *проникної дії* на нано-, мікро – і мезорівнях та експериментально доведено їхню ефективність при розробці розчинів з покращеними експлуатаційними властивостями.

Традиційний підхід до одержання гідроізоляційних покриттів проникної дії на мікро- та мезорівнях здійснюється за наступним алгоритмом: вибір цементної матриці, наповнення її солями електролітів, підбір оптимальної гранулометрії дрібного заповнювача. Висвітлення ролі запропонованого підходу базується на регулюванні нанорівня шляхом введення комплексної добавки на основі пластифікатора та вуглецевих наноречовин (НВНТ або ТРГ), які впливають на всі ієрархічні рівні задля створення композиційного матеріалу із заданими властивостями.

У дослідженнях вибір складу цементної матриці був зумовлений необхідністю підвищення корозійної стійкості матеріалу у сульфатному середовищі, тому вивчали розчини на шлакомістких та золомістких цементах. Крім того, необхідно було створити умови для видалення надлишку солей (невід'ємної складової такого типу розчинів) задля виключення висолоутворення та відшаровування покриття від основи. Технологічним прийомом, що здатний підвищити довговічність матеріалу покриття, є введення до цементної матриці добавки мезопористого молекулярного сита - природного цеоліту, здатного оклюдувати зайві кристалогідрати в своїх порах та порожнинах. Крім того, цеоліти, як активні алюмосилікати каркасної будови, можуть приймати участь у формуванні низькоосновних та цеолітоподібних новоутворень, що сприятиме підвищенню довговічності матеріалу.

На основі обраної матриці було розроблено цементну складову для створення гідроізоляційного покриття проникної дії. З цією метою проводили підбір оптимального вмісту солей електролітів на основі сульфату, карбонату та нітрату натрію. Оптимізацію проводили за показниками міцності покриття, нанесеного на бетонну основу та за капілярним водопоглинанням покриття за 24 години згідно ДСТУ Б В.2.7-126:2011 на сухі будівельні суміші (рис.4).

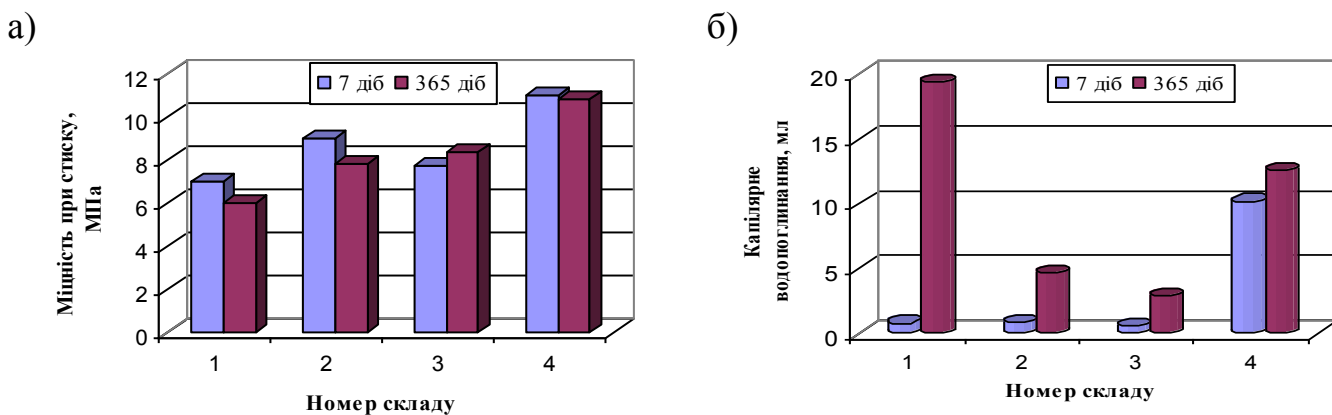


Рисунок 4 – Зміна міцності при стиску покриттів після 7 та 365 діб випробування на основі шлакомісткого портландцементу, 5% природного цеоліту та солей-електролітів у співвідношенні:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaNO}_3 = (2:3:5; 3:4:3; 4:5:1)$  (1, 2, 3); покриття без солей електролітів (4)

При композиційній побудові виходили з положення, що присутність у складі цементу солей електролітів є необхідною умовою для створення осмотичного тиску та проникнення складових покриття в бетонну основу. Враховуючи той факт, що натрієві солі можна віднести до нанорозмірних речовин, правомірним є те, що в даному дослідженні була використана нанотехнологія за принципом «знизу-вгору».

Дані електронної мікроскопії зразків штучного каменю модифікованого комплексною добавкою, що містить природний цеоліт та солі-електроліти, свідчать про утворення твердих розчинів етtringіту, модифікованих гідросилікатів кальцію та цеолітоподібних новоутворень типу анальциму та нозеану, здатних до повного зрощування з утворенням тримірних структур, що обумовлює отримання високоміцного каменю.

Довговічність розроблених складів гідроізоляційних покриттів оцінювали за результатами вивчення їх водонепроникності, тріщиностійкості, морозо- та корозійної стійкості. Результати досліджень (див. таблиця 1) показали відповідність всіх характеристик розроблених матеріалів вимогам ДСТУ на гідроізоляційні розчини проникної дії ПІ4 та ПІ5, причому деякі властивості отриманих матеріалів навіть перевищували встановлені параметри.

Отже, проведеними дослідженнями визначені концептуальні засади створення гідроізоляційних розчинів проникної дії, що полягають у необхідності використання шлакомісткої цементної матриці, модифікації її активною добавкою – алюмосилікатами каркасної будови з високим об'ємом міжпорового простору, а також введення комплексу солей-електролітів натрію у оптимальному співвідношенні та пластифікатора групи ГКЖ 11.

Направлене регулювання мезорівня гідроізоляційних покриттів відбувається за рахунок підбору оптимального зернового складу піску та його співвідношення з цементною матрицею. Так, показано, що розміри дрібного заповнювача не повинні перевищувати 0,63 мм, а відношення піску до цементу становить 1:1,5. Практична реалізація встановлених принципів дозволила отримати матеріал під назвою «Цеолітрон», який за своїми фізико-технічними властивостями не поступався

існуючим аналогам, а за довговічністю значно їх перевищував (за аналогі порівняння прийнято Пенетрон та Кальматрон, період спостереження – 3 роки).

Прийнятий принцип створення покриттів проникної дії, що існує вже більше 50 років, має певні недоліки, зумовлені неможливістю отримання заданого складу новоутворень без запобігання їхньої наступної перекристалізації та перетворення одних сполук у інші. Тобто, відсутня можливість прогнозувати напрямок процесу гідратації та перекристалізації новоутворень штучного каменю в часі.

Сучасним підходом, що дозволяє використовувати нанотехнології у створенні гідроізоляційних покриттів проникної дії, є додавання до композиції вуглецевих нанорозмірних речовин, синтезованих в умовах наукових установ НАН України.

Більш широке залучення нанорівня при створенні гідроізоляційних покриттів проникної дії було здійснено шляхом використання в якості компонента в'язучої речовини дисперсії неочищених вуглецевих нанотрубок у розчині пластифікатора. Вміст нанотрубок становив 0,5; 1,0 та 1,5% від маси пластифікатора, що при введенні в цементну матрицю в кількості 1% від маси цементу складало відповідно 0,005, 0,01 та 0,015% від маси в'язучої речовини. Проведені дослідження щодо вивчення фізико-механічних властивостей цементного тіста, модифікованого нанодобавками в різних кількостях, дозволили визначити оптимальний вміст НВНТ та найбільш ефективний тип пластифікатора (рис.5).

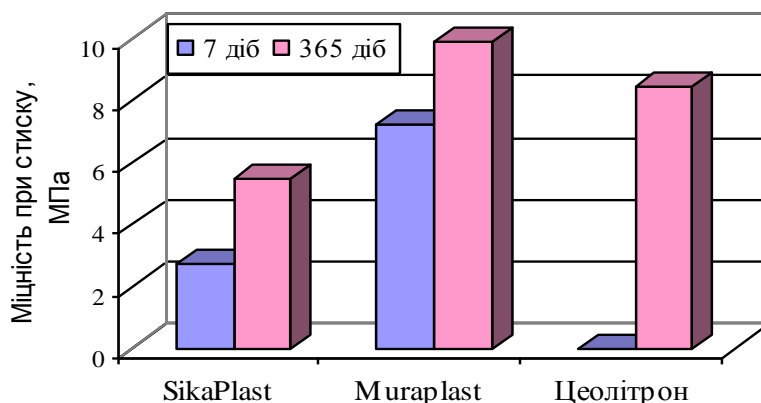


Рисунок 5 – Зміна міцності при стиску покриттів після 7 та 365 днів випробування композиції на основі Цеолітрону, модифікованого дисперсією Sika-Plast 520 з 1% НВНТ, Muraplast FK-98 з 1% НВНТ та Цеолітрону

Оскільки в цементній системі міститься висока концентрація солей лужних металів, то найбільшу міцність показали зразки на основі лігносульфонатного пластифікатора (з ефірами полікарбоксилатів). Проте отримані величини не відповідали вимогам стандарту та були значно нижчими від аналогічних показників розробленого покриття Цеолітрон. Видалення з комплексу солей сульфату натрію вирішило проблему та привело до зростання міцності покриттів на 7...9%.

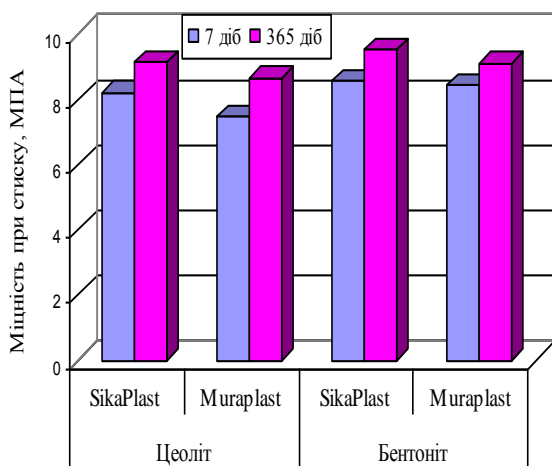
Експериментальним шляхом встановлено, що використання у якості середовища для вуглецевих нанодобавок пластифікатора лігносульфонатного складу забезпечує більш виражений синергетичний ефект щодо покращення експлуатаційних властивостей в присутності алюмосилікату каркасної будови (цеоліту), в той час як наявність алюмосилікату шаруватої будови (бентоніту) є ефективнішим у поєднанні з меламінформальдегідним пластифікатором MuraPlast

FK-98 та НВНТ. Причому, виявлена закономірність проявляється як для комплексної добавки з вмістом двох солей ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $\text{NaNO}_3$ ), так і трьох солей ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :  $\text{NaNO}_3$ ), взятих в оптимальному співвідношенні. Проте, в першому випадку міцність композицій перевищує немодифіковані склади на 35%, а в другому – лише на 10%.

Отже, встановлено синергетичний ефект, що проявляється у покращенні водонепроникності та міцності композиту, від поєднання наномодифікатора НВНТ та лігносульфонатного пластифікатора в присутності алюмосилікату каркасної будови. В той же час наномодифікатор в дисперсії меламінформальдегідного пластифікатора в поєднанні з алюмосилікатом шаруватої будови сприяє більшому зростанню міцності порівняно з іншим дисперсійним середовищем.

Дослідження цементних композицій в тонкому шарі після 7 та 365 діб твердіння показали правомірність встановлених закономірностей (рис.6).

а)



б)

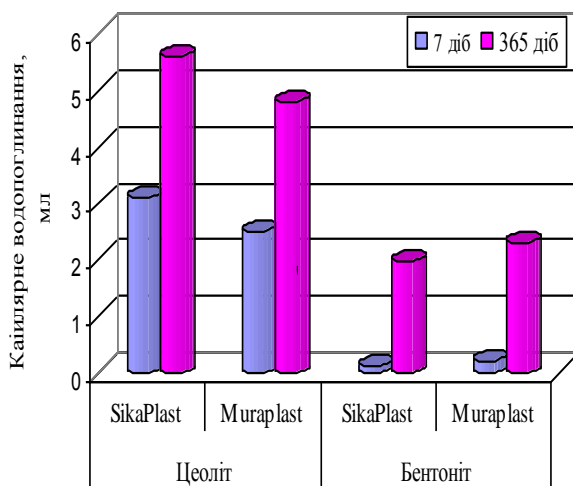


Рисунок 6 – Зміна міцності при стиску (а) та водопоглинання (б) покриттів після 7 та 360 діб випробування, отриманих на основі шлакомісткого цементу з алюмосилікатною добавкою (цеоліт або бентоніт) та наномодифікаторами складу: пластифікатор Sika-Plast 520 з 1% НВНТ, пластифікатор Muraplast FK-98 з 1% НВНТ

Вивчення мікроструктури штучного каменю підтвердило, що наявність в цементній матриці вуглецевих нанодобавок видовженої форми призводить до синтезу голчастих гідросилікатних сполук на 28 добу, які поступово перекристалізуються у пластинчасті агрегати шестигранної форми на 90 добу і пізніше.

Проведеними дослідженнями підтверджено можливість отримання гідроізоляційних покриттів проникної дії на основі наномодифікованої цементної матриці при використанні традиційного підходу нанотехнологій синтезу речовин «знизу-вверх» за рахунок використання оптимального складу солей натрію, які приймають участь у синтезі кристалогідратних новоутворень з кольматацією порового простору штучного каменю та підвищення його водонепроникності та інших фізико-механічних і експлуатаційних властивостей.

Отже, встановлені принципи композиційної побудови наномодифікованих розчинів проникної дії полягають у необхідності підбору складу цементної матриці у напрямку надання їй спеціальних властивостей, зокрема корозійної стійкості, морозостійкості шляхом направленої синтезу у складі новоутворень визначених сполук гідросульфоалюмінатного складу AFt та AFm фаз, цеолітоподібних сполук анальциму та нозеану. Крім того, важливим є встановлення сумісності роботи матриці з наномодифікаторами різного складу (ПАР+НВНТ, ПАР+солі-електролітів, ПАР+НВНТ+солі-електролітів) з метою створення умов для проявлення синергетичного ефекту, що призводить до зниження водонепроникності та покращення інших експлуатаційних властивостей. Основні властивості розроблених розчинів наведено в таблиці 2, та показано їх відповідність вимогам стандарту на гідроізоляційні суміші проникної дії ПІ4 та ПІ5.

Комплекс проведених досліджень дозволив обґрунтувати принципи композиційної побудови наномодифікованих гідроізоляційних розчинів проникної дії, що полягають у наступному:

- керування складом та структурою нанорівня досягається шляхом введення комплексу активних хімічних компонентів, відповідальних за проникнення в основу, та пластифікатора з нанодобавками (НВНТ, або ТРГ), причому речовини не повинні нівелювати дію один одного, а навпаки, сприяти створенню синергетичного ефекту, що буде проявлятися у покращенні гідрофізичних та фізико-механічних властивостей;

- направлене формування мікрорівня повинно передбачати утворення гідросилікатних та гідроалюмосилікатних фаз певного габітуса та підвищеної стійкості, що досягається при використанні цементної матриці з вмістом до 25% активної мінеральної добавки у вигляді доменного гранульованого шлаку та до 7,5% добавки природного алюмосилікату каркасної структури (цеоліту);

- направлене формування мезорівня передбачає створення щільної упаковки зерен цементно-піщаної суміші, що має місце при використанні до 25% меленого кварцового піску у складі дрібного заповнювача.

**У п'ятому розділі** сформульовано концептуальні засади створення гідроізоляційних покриттів *поверхневої дії* на основі наномодифікованих цементних композицій за рахунок регулювання мезо-, мікро- та нанорівня ієрархічної структури штучного каменю.

Досліджено сумісність роботи різних вуглецевих нанодобавок (НВНТ, ТРГ) і пластифікаторів 4-х основних типів у складі цементних композицій шляхом вивчення взаємозв'язку між кінетикою нарощування пластичної міцності та процесами структуроутворення. Показано, що при зниженні граничної напруги зсуву цементного тіста за рахунок введення наночастинок спостерігається підвищення міцності модифікованого цементного каменю у часі, особливо при використанні шлакомісткого цементу II типу (рис.7).

Дослідження іншого виду нанорозмірних добавок – терморозширеного графіту (ТРГ) в означених цементних системах показали аналогічні результати, проте абсолютні показники міцності є дещо нижчими, а показники тріщиностійкості перевищують тріщиностійкість складів, модифікованих НВНТ (рис.8).

Таблиця 2 - Фізичні та фізико-механічні характеристики наномодифікованої сухої суміші, гідроізоляційного розчину та отриманого гідроізоляційного покриття

№	Найменування показника	Види матеріалів			
		Розроблений склад <i>Цеолітрон</i>	Наномодифікований склад <i>Цеолітрон-нано</i>	Суміші за ДСТУ Б В.2.7-126:2011	
				ГІ 4	ГІ 5
<i>суха суміш</i>					
1	зовнішній вигляд	порошок сірого кольору		-	-
2	крупність заповнювача, мм, не більше	0,63	0,63	0,63	0,63
<i>гідроізоляційний розчин</i>					
1	життєздатність розчинової суміші, хв, не менше:	30	45	30	60
2	середня густина $\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup> , після твердіння: - 7 діб - 365 діб	2020 2210	2100 2250	-	-
3	пористість П, %, після твердіння: - 7 діб - 365 діб	19,0 6,3	15,2 3,5	-	-
4	водопоглинання за масою, W, %, після твердіння: - 7 діб - 365 діб	4,7 0,05	2,11 0,02	-	-
<i>гідроізоляційне покриття</i>					
1	міцність покриття при стику, $R_{ст}$ , МПа, після твердіння, не менше: - 7 діб - 365 діб	17,5 20,0	10,6 25,6	-	10,0
2	коефіцієнт водопоглинання, кг/м <sup>2</sup> ·√год, не більше	0,014	0,011	-	-
3	Міцність зчеплення з основою після: - витримування в повітряно-сухих умовах, МПа, - витримування у воді, МПа, не менше	0,75 1,0	0,62 1,63	- 0,8	0,3 0,3
4	Коефіцієнт корозійної стійкості покриття у розчинах солей, $K_c$ : сульфат магнію (1 %) сульфат амонію (5 %) сульфат натрію (5 %)	1,04 0,82 1,01	1,1 0,95 1,43	-	-
5	Водонепроникність, МПа, не менше	0,8	1,0	-	-
6	Морозостійкість, циклів, не менше	150	150	-	50
7	Атмосферостійкість, циклів, не менше	100	90	-	-



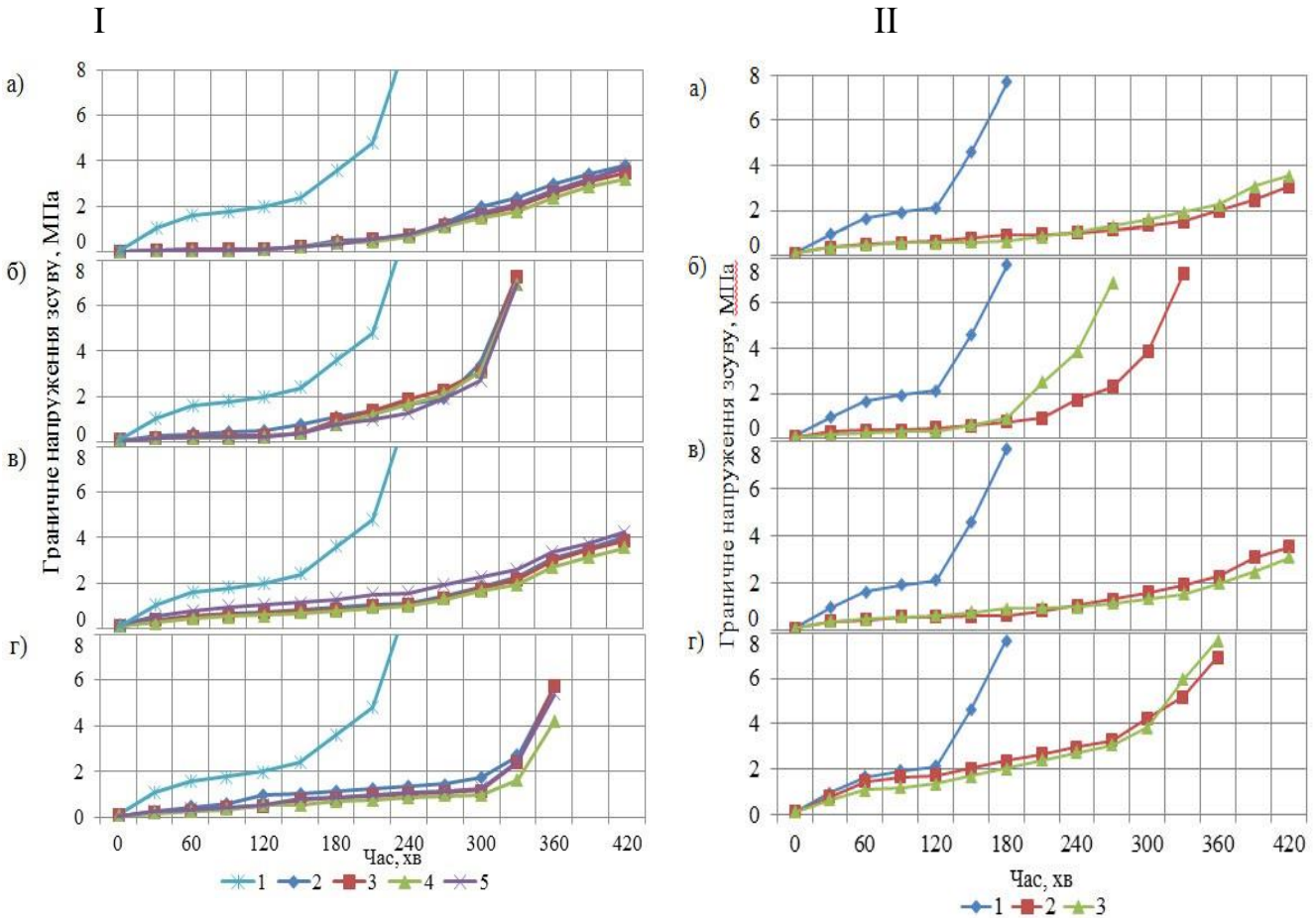


Рисунок 7– Зміна пластичної міцності в часі композицій на основі шлакомісткого цементу (1), з добавкою пластифікатора (2) та модифікованого дисперсіями, що містять нанодобавки (3) в пластифікаторах різних типів: а) ПК ( Power Flow 3100), б) НФ (СП-1), в) ЛСТ (Sika-Plast-520), г) МФ (Muraplast FK-98): 1 мас.% НВНТ (I), 0,25 мас.% ТРГ(II)

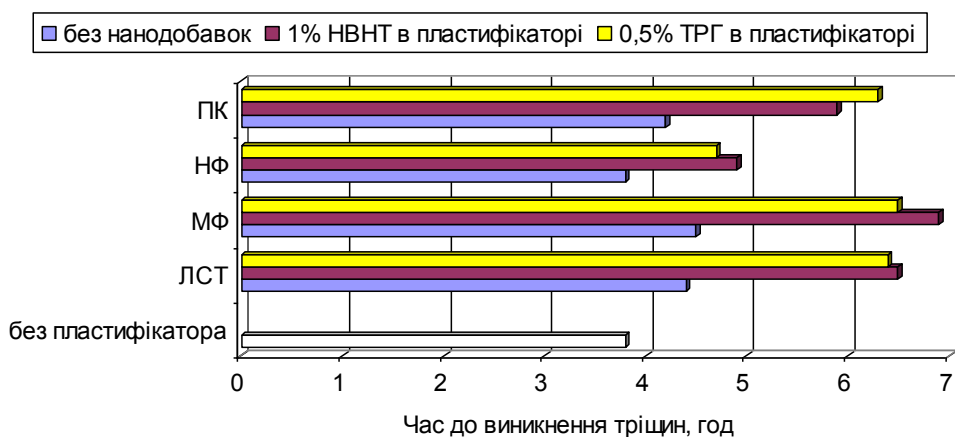


Рисунок 8 – Оцінка тріщиностійкості зразків на основі шлакомісткого цементу, модифікованого пластифікаторами різних типів без нанодобавок та з нанодобавками в їх складі: 1 мас.% НВНТ, 0,5 мас.% ТРГ

Цементну матрицю, яка була представлена бездобавочним та шлакомістким цементами ПЦ-I 500 та ПЦ-II/A-III 400, модифікували мікронаповнювачами –

природними алюмосилікатами каркасної будови (цеоліт) та шаруватої будови (бентоніт). Дисперсність мінеральних добавок сягала 10 000 м<sup>2</sup>/кг. Визначали показники міцності при стиску, згині та капілярне водопоглинання та інші властивості. Встановлено, що оптимальним є вміст 1% НВНТ в пластифікаторі, який відповідає величині 0,01% НВНТ від маси цементу у складі розчину, причому оптимальним дисперсійним середовищем залишаються пластифікатори лігносульфонатного та меламінформальдегідного типу, як це було показано для гідроізоляційних розчинів проникної дії.

При використанні в якості наноречовини терморозширеного графіту (ТРГ) його оптимальна кількість становить 0,25% від маси пластифікатора (0,005% від маси цементу), а найкращим дисперсійним середовищем для його введення у цементну композицію є лігносульфонатний та полікарбоксилатний пластифікатори.

Внаслідок виконаної роботи розроблено принципи композиційної побудови гідроізоляційних розчинів, модифікованих комплексною нанодобавкою, що полягають у наступному:

- для ефективної роботи вуглецевих нанодобавок в цементній матриці найкраще обирати шлакомісткий цемент з вмістом шлаку до 20% (ПЦ-ІІ/А-ІІІ);

- для модифікації шлакомісткої цементної матриці найкраще обирати мікронаповнювачі алюмосилікатного складу каркасної або шаруватої будови з високою ємкістю катіонного обміну (80...150 мг-екв/100г) та високою адсорбційною здатністю. До них відносять бентоніти (монтморилоніти) та цеоліти-мінеральні речовини, що здатні утримувати воду, для перших- у міжплощинних шарах, а у других – у порах і порожнинах (цеолітних вікнах). Крім означених властивостей алюмосилікатні речовини мають здатність вступати у взаємодію з гідратними новоутвореннями цементного каменю із синтезом нерозчинних гідроалюмосилікатних сполук, які сприяють формуванню водонепроникної структури покриттів поверхневого типу;

- у якості дисперсійного середовища для розміщення нанооб'єктів видовженої форми (нанотрубки) найкраще підходять пластифікатори лігносульфонатного (з ефірами полікарбоксилатів) та меламінформальденідного типу. Ефективність сумісності нанотрубок з пластифікаторами пов'язана не тільки з хімічним складом останніх, а й з їх структурою, яка вміщує в собі бензолні кільця;

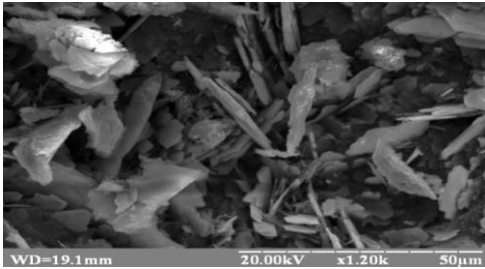
- найкращі властивості показали зразки штучного каменю, що має шлакомістку цементну матрицю, модифіковану алюмосилікатами каркасної будови (цеоліти) з наномодифікаторами пластинчастої форми (ТРГ) у відповідному пластифікаторі; а матриці, модифіковані алюмосилікатами шаруватої будови (бентоніти) краще співпрацюють з наномодифікаторами видовженої трубчастої форми (НВНТ) у відповідному дисперсійному середовищі.

За результатами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що в складі продуктів гідратації модифікованого цементного каменю характерне утворення деякої кількості гідрогеленіту  $C_2ASH_8$ , при наявності традиційно очікуваних гідросилікатів кальцію  $CSH$  (В), етtringіту, низькосульфатної форми гідросульфоалюмінату кальцію та портландиту.

Дослідження мікроструктури наномодифікованого штучного каменю (рис.9), свідчить про те, що має місце утворення пластинчатих гідросилікатів кальцію

гексагональної форми, які пошарово нарощуються, утворюючи досить щільну та непроникну структуру. Такі новоутворення в продуктах гідратації зразка з чистим пластифікатором взагалі відсутні (рис.9,а). З часом, присутність нанотрубок сприяє повній перекристалізації голчатих кристалів у пластинки (рис.9,б), які розташовані одна поверх одної і за формою нагадують кристалічну решітку графіту. Це явище може бути пояснене епітаксіальним нарощуванням гідросилікатів кальцію за рахунок формування кристалів на поверхні вуглецевих нанотрубок, які сформовані з декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових площин. Аналогічна картина спостерігається при дослідженні зразків, що містять ТРГ.

а)



б)

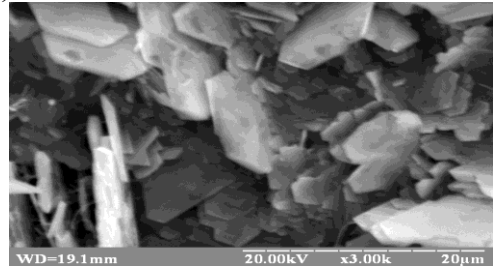
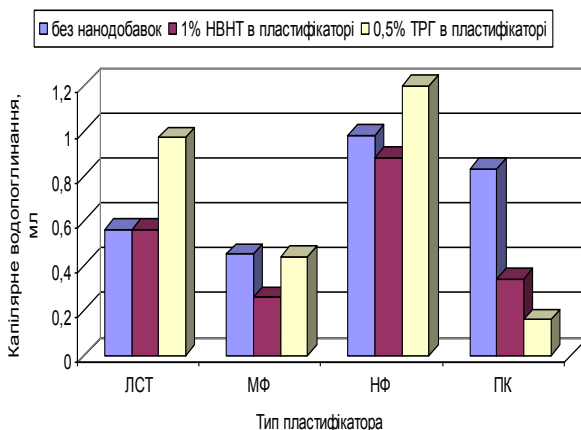


Рисунок 9 – Фотографії мікроструктури поверхні сколу шлакомісткого цементного каменю, з добавкою 5 мас.% цеоліту (а,б), 5 мас.% бентоніту (в,г) та з 1 мас.% НВНТ в пластифікаторі Sika Plast 520 (а,в) та в пластифікаторі Muraplast FK-98 (б,г) після 90 діб твердіння: ступінь збільшення: x1200 , x3000

Для гідроізоляційних розчинів на основі шлакомісткого цементу з добавкою алюмосилікатів каркасної та шаруватої будови було досліджено відкриту пористість цементного каменю (рис.10,а) та капілярне водопоглинання (рис.10,б), гідроізоляційних покриттів складу Ц:П=1:1,5 на основі шлакомісткого цементу, модифікованого дисперсіями нанотрубок у пластифікаторах.

а)



б)

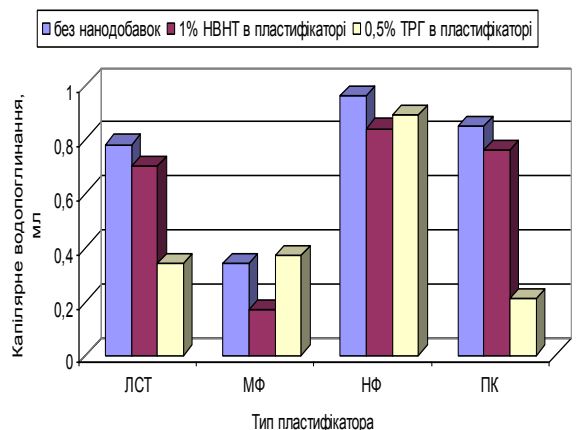
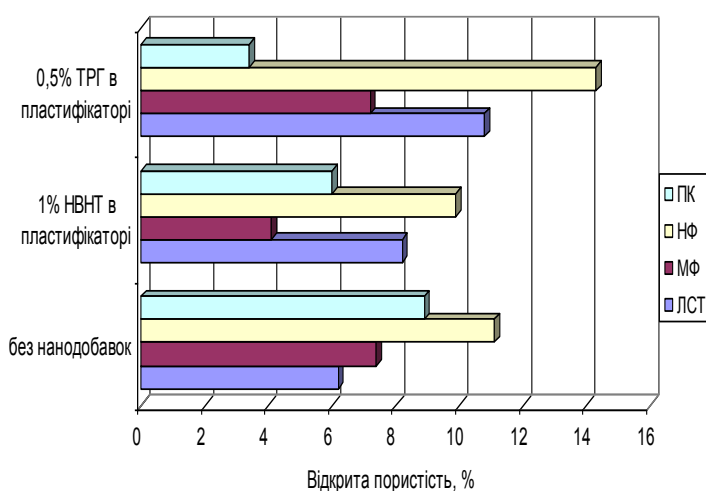


Рисунок 10 – Оцінка капілярного водопоглинання (на 7 добу) покриття на основі шлакомісткого цементу, модифікованого пластифікаторами різних типів без нанодобавки та з нанодобавкою 1 мас.% НВНТ або 0,25 мас.% ТРГ, без алюмосилікатної добавки та з добавкою цеоліту (а), бентоніту (б)

Аналіз графічних залежностей дозволяє констатувати, що найнижчим значенням капілярного водопоглинання (рис.10) характеризуються покриття на основі шлакомісткого цементу, модифікованого дисперсіями нанотрубок на основі пластифікатора Muraplast FK-98, при чому, мікронаповнювач бентоніту сприяє значному зниженню водопоглинання. Найнижчим значенням капілярного водопоглинання, а саме 0,2 мл за 24 год., характеризуються гідроізоляційні покриття на основі шлакомісткої в'язучої речовини, модифікованої комплексною добавкою, що включає 5 мас.% бентоніту та дисперсії на основі пластифікатора Muraplast FK-98, що містить 0,5...1 мас.% нанотрубок. Отримані результати добре корелюються з результатами визначення відкритої пористості цементного каменю (рис.11) на основі в'язучих речовин вищенаведеного складу.

а)



б)

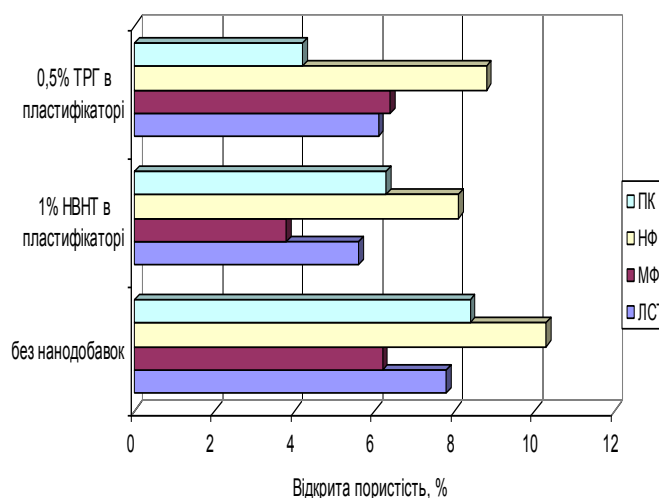


Рисунок 11 – Оцінка відкритої пористості штучного каменю на основі шлакомісткого портландцементу, модифікованого пластифікаторами різних типів без нанодобавки та з нанодобавкою 1 мас.% НВНТ, 0,25 мас.% ТРГ без алюмосилікатної добавки та з добавкою цеоліту (а), бентоніту (б),

Таким чином, розроблено склади гідроізоляційного розчину поверхневої дії, що передбачає композиційну побудову цементної матриці, яка складається зі шлакомісткого цементу у кількості 90-95% та алюмосилікатного мікронаповнювача (каркасної або шаруватої будови) в кількості 4...9%, модифікованих 1% дисперсією пластифікатора з вуглецевими нанодобавками (концентрацією 1% НВНТ або 0,25%ТРГ).

Оскільки неможливо отримати розчин із заданими властивостями без регулювання всіх рівнів ієрархічної структури, було проведено оптимізацію мезорівня гідроізоляційних композитів двох типів на основі наномодифікованого цементу з використанням математичних методів планування експерименту, а також досліджено їх основні фізичні, фізико-механічні та експлуатаційні властивості.

Оптимізація складу гідроізоляційного розчину була проведена із застосуванням двофакторного методу планування експерименту, в якому як змінні фактори обрані

вміст алюмосилікатної добавки (цеоліту/ бентоніту) (5...10%) у складі в'язучої композиції ( $X_1$ ) та цементно-піщане відношення (1/1...1/2) ( $X_2$ ).

Побудовано ізопараметричні діаграми зміни коефіцієнта водопоглинання, міцності при стиску та при згині гідроізоляційних розчинів. Аналізуючи отримані дані можна зауважити, що найнижчими показники водопоглинання характеризуються зразки з мінімальним вмістом в'язучої речовини, а саме з показником цементно-піщаного співвідношення 1:2 та 1:1,5.

Оптимальними показниками водопоглинання (2,28...3,02%), характеризуються гідроізоляційні розчини, які складаються з фракціонованого піску ( $< 0,63$  мм) та в'язучої речовини, що представлена шлакомістким портландцементом, модифікованим комплексною добавкою, яка включає дисперсію вуглецевих нанотрубок в пластифікаторі Muraplast FK-98 та бентонітову глину в кількості 5...7,5 мас.%, при витраті піску на 1 частину в'язучої речовини – 1:1,5, причому, подальше збільшення кількості алюмосилікатної складової до 10 мас.% призводить до різкого підвищення значення водопоглинання. Оптимальний вміст цеолітової добавки коливається в межах 5...6,3% при аналогічному співвідношенні піску до цементу 1:1,5.

З метою регулювання гранулометричного складу дрібного заповнювача для оптимальних складів з цеолітом та бетоном було замінено частину кварцового піску на мелений до питомої поверхні  $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Результати досліджень показали, що оптимальним є вміст молотого дрібного заповнювача до 25%, при цьому спостерігається майже повна водонепроникність покриття та зростання його міцності незалежно від типу наномодифікатора та виду алюмосилікатної добавки.

Для визначення експлуатаційних властивостей, а саме водонепроникності, тріщиностійкості, міцності зчеплення з основою (адгезії), усадки, корозійної стійкості та морозостійкості, було обрано розчини на основі в'язучої речовини, що представлена шлакомістким портландцементом ПЦ-ІІ/А-ІІІ 400, модифікованим комплексною добавкою, що містить 7,5% бентонітової глини та 1% дисперсії вуглецевих нанотрубок у пластифікаторі Muraplast FK-98, при витраті піску на 1 частину в'язучої речовини – 1:1,5 (склад №1 у таблиці 3); гідроізоляційний розчин на основі ПЦ-ІІАШ 400, модифікований комплексною добавкою складу: цеоліт 5,8% та 0,25 дисперсії терморозширеного графіту у пластифікаторі Sika Plast 520, при витраті піску 1:1,5 (склад № 5 у таблиці 3) та аналоги порівняння, що наведені у таблиці 4 (без алюмосилікатних добавок, без вуглецевої наноречовини). При дослідженні морозостійкості гідроізоляційного розчину було встановлено, що введення добавки неочищених вуглецевих нанотрубок сприяє її збільшенню на 50 - 60 циклів, порівняно з аналогічним складом розчину, але без вуглецевих наноречовин.

Дослідження тріщиностійкості гідроізоляційних розчинів вищенаведених складів показали, що всі зразки є тріщиностійкими, оскільки після твердіння у повітряно-сухих умовах на них відсутні тріщини, що пояснюється раціонально підібраним гранулометричним складом дрібного заповнювача.

Порівняння величини відносної усадки гідроізоляційних розчинів вищенаведеного складу показало, що введення добавки неочищених вуглецевих нанотрубок сприяє зменшенню усадки на 30...36%, порівняно з аналогічним

складом розчину, але без нанотрубок. Слід відмітити, що величина усадки оптимального складу розчину є меншою, порівняно з усадкою аналогу порівняння, що обумовлює високу ефективність розробленого складу гідроізоляційного покриття.

Дослідження водонепроникності гідроізоляційних покриттів показали ефективність модифікації складу гідроізоляційного розчину добавкою неочищених вуглецевих нанотрубок, оскільки при їх введенні водонепроникність зростає на 26%, порівняно з аналогічним складом покриття, але без нанотрубок, при чому оптимальний склад гідроізоляційного розчину не поступається за характеристиками аналогу порівняння «Сканмікс Аквастоп».

При дослідженні міцності зчеплення з бетонною основою було встановлено, що присутність у складі розчину неочищених вуглецевих нанотрубок сприяє значному її підвищенню, незалежно від умов експлуатації: у повітряно-сухих умовах – на 39% та після замочування у воді – на 43%.

З урахуванням можливих умов експлуатації розроблених складів гідроізоляційних матеріалів було досліджено корозійну стійкість покриттів наведених складів у агресивних середовищах, представлених 5%-м розчином сульфату натрію, 5%-м розчином сульфату амонію та 1%-м розчином сульфату магнію (таблиця 3).

Таблиця 3- Зміна міцності гідроізоляційного розчину після зберігання у агресивних середовищах

№ складу	Витрата компонентів, мас.%								Міцність при стиску, МПа			
	Портландцемент ПЦ-ІІ/А-ІІІ	Бентоніт	Цеоліт	Пластифікатор Muraplast FK-98	Пластифікатор Sika Plast 520	НВНТ	ТРГ	Фракціонований пісок < 0,63 мм	контрольних зразків	1% р-н MgSO <sub>4</sub>	5% р-н Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5% р-н (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	37	3		0,4		0,004		60	<u>71,60</u> 10,63	<u>58,00</u> 11,06	<u>60,14</u> 10,95	<u>50,84</u> 9,57
2	37	3		0,4		-		60	<u>67,10</u> 9,82	<u>53,01</u> 8,94	<u>53,68</u> 9,53	<u>40,26</u> 8,25
3	40	-		0,4		0,004		60	<u>83,40</u> 10,21	<u>70,06</u> 10,11	<u>69,22</u> 9,90	<u>56,71</u> 9,29
4	37		3		0,4		0,001	60	<u>72,87</u> 11,93	<u>86,54</u> 13,93	<u>98,45</u> 14,72	<u>54,38</u> 12,53
5	37		3		-		0,001	60	<u>69,12</u> 10,34	<u>56,94</u> 9,54	<u>92,13</u> 10,59	<u>43,73</u> 9,14
6	40		-		0,4		0,001	60	<u>86,56</u> 10,23	<u>67,34</u> 12,67	<u>70,34</u> 10,23	<u>55,82</u> 9,97
7	Аналог порівняння «Сканмікс Аквастоп»								<u>46,60</u> 9,62	<u>35,42</u> 7,79	<u>34,02</u> 7,60	<u>23,77</u> 6,83

При модифікації в'язучої композиції вуглецевими нанодобавками (НВНТ, ТРГ) спостерігається підвищення коефіцієнтів корозійної стійкості  $K_{c1}$  на 10...23% та  $K_{c2}$  на 5...15%, порівняно з розчином аналогічного складу, але без наномодифікатора, при чому найбільше підвищення коефіцієнта корозійної стійкості спостерігається саме при витримуванні зразків у середовищі сульфату амонію.

Аналіз вищенаведеної інформації дозволяє сформулювати основні принципи композиційної побудови гідроізоляційних наномодифікованих покриттів поверхневої дії та оцінити вплив кожного рівня ієрархічної структури на створення матеріалу з високими експлуатаційними властивостями.

Так, для створення нанорівня необхідно вводити в композиційний матеріал вуглецеві інертні наноречовини (НВНТ, ТРГ) в дисперсіях певних пластифікаторів. Вуглецеві наноречовини не мають хімічної активності, проте характеризуються високою поверхнею розділу і поверхневою енергією та здатні прискорювати фізичну взаємодію в цементній системі, що твердіє, ініціювати процеси зрощення новоутворень, яке приводить до синтезу щільного водонепроникного штучного каменю.

Вибір дисперсійного середовища для наноречовин має важливе значення, оскільки сприяє виникненню синергетичного ефекту, що проявляється у покращенні основних властивостей штучного каменю завдяки своєму хімічному складу та будові. Так, для трубчастих наноречовин (НВНТ) прийнятними є меламінформальдегідні та лігносульфонатні пластифікатори, що вірогідно, пояснюється наявністю в їх структурі бензольних кілець. А для наноречовин пластинчастої форми (ТРГ) більш ефективним є розміщення його в середовищі полікарбоксилатного та лігносульфонатного (з ефірами полікарбоксилатів) пластифікаторів.

Встановлено вклад кожного з компонентів наномодифікуючої добавки на величину синергетичного ефекту, причому 40...50% зростання показника дає пластифікуюча речовина, а 50...60% – вуглецеві нанодобавки.

Експериментально доведено, що використання чистих вуглецевих нанодобавок (нанотрубок) не є виправданим в таких складних за хімічним складом системах як цементні. Досягнення аналогічного результату у зростанні фізико-механічних та експлуатаційних властивостей можна досягти при застосуванні більш дешевих вуглецевих наноречовин – неочищених вуглецевих нанотрубок та терморозширеного графіту. Порівняння отриманих автором результатів з даними інформаційних джерел показують незначні відмінності у зростанні міцності для вивчених систем – приблизно 5...6%.

Встановлено, що здешевити матеріал можливо за рахунок використання ТРГ у якості наномодифікатора. Оскільки він має більшу питому поверхню та меншу насипну густину, його можна ввести у пластифікатор у меншій кількості, ніж неочищені вуглецеві нанотрубки. При цьому властивості залишаються на високому рівні і відрізняються в межах 5...8%.

Підтверджено, що склад цементної матриці відіграє визначальну роль у набутті композитом спеціальних властивостей, що пов'язано зі складом новоутворень штучного каменю. Для створення гідроізоляційних покриттів в якості активних

мінеральних добавок вибрані ті, що здатні, по-перше, адсорбувати значну кількість води у міжплощинних/міжпорових шарах, а по-друге, сприяють синтезу нерозчинних новоутворень алюмосилікатного та цеолітоподібного складу. Цим критеріям відповідають природні речовини - бентонітова глина та цеоліт клиноптилолітового складу.

Встановлено, що поєднання шлакомісткого цементу з бентонітом в присутності НВНТ у меламінформальдегідному пластифікаторі дає найкращі результати за всіма вивченими експлуатаційними властивостями. А використання шлакомісткого цементу з цеолітом в присутності дисперсії лігносульфонатного пластифікатора з ТРГ також є найефективнішим рішенням для одержання гідроізоляційних покриттів поверхневого типу.

Показано, що для отримання водонепроникних покриттів необхідно регулювати мезорівень у напрямку створення безперервного гранулометричного складу заповнювачів. Оптимальним співвідношенням в'язучої речовини до дрібного заповнювача є 1:1,5, також ефективною є заміна 25% дрібного заповнювача молотим кварцовим піском. Отриманий ефект можна пояснити підвищенням поверхневої енергії меленого піску, що створює додаткові контакти з цементною матрицею, активованою вуглецевими наноречовинами.

Встановлені закономірності можна пояснити надзвичайно високими поверхневими зарядами вуглецевих наноречовин, присутність яких у цементній системі активізує всі процеси синтезу та сприяє створенню більш впорядкованої структури, здатної до самоорганізації з часом.

В таблиці 4 наведено основні властивості гідроізоляційних покриттів поверхневої дії, та їх відповідність вимогам стандарту на гідроізоляційну суху будівельну суміш ГП1 (за ДСТУ Б.В. 2.7-126:2011).

**Шостий розділ** присвячено результатам впровадження наукових розробок та запропоновано практичні рекомендації для здійснення ефективних робіт по відновленню і гідрозахисту бетонних і залізобетонних підземних і наземних споруд. Розроблено основні етапи технології отримання наномодифікованих гідроізоляційних розчинів проникної та поверхневої дії.

Оптимізований склад *гідроізоляційного розчину проникної дії*, що обрано в якості найкращого за спеціальними властивостями, складався з двох компонентів: сухої суміші (на основі в'язучої речовини, яка представлена шлакомістким портландцементом ПЦ-ІІ/А-ІІІ 400 з добавкою 7,5% цеоліту Сокирницького родовища, комплексної добавки солей натрію, гідрофобізуючої добавки, при витраті піску на 1 частину в'язучої речовини – 1:1,1) та дисперсії вуглецевих неочищених нанотрубок у пластифікаторі Sika Plast 520. Дисперсію було виготовлено на дослідному виробництві Інституту хімії поверхні НАН України у лабораторному ротаційному гідродинамічному гомогенізаторі, а суху будівельну суміш – в умовах ТОВ «Уманьрембуд». Розчин було використано для отримання гідроізоляційного покриття, яке було нанесено на внутрішню поверхню стіни та підлогу цокольного приміщення промислового цеху ТОВ «ОПБМ» та внутрішню поверхню стін градирні.

Фактичний економічний ефект розробленої гідроізоляційної суміші Цеолітрон (без врахування підвищеної корозійної стійкості покриття) становить 69 грн. на 1 м<sup>2</sup>



готової продукції і досягається як за рахунок використання відносно недорогих та недефіцитних сировинних матеріалів, так і за рахунок підвищення терміну експлуатації конструкції.

Таблиця 4 - Порівняння властивостей розробленого складу гідроізоляційного розчину з вимогами стандарту та аналогом порівняння

№	Найменування показника	Види наномодифікованого матеріалу			
		Бентоніт - НВНТ	Цеоліт -ТРГ	Цеоліт- НВНТ	Вимоги ДСТУ
					Б В.2.7- 126:2011
ГІ 1					
<i>гідроізоляційний розчин</i>					
1	Життєздатність розчинової суміші, хв, не менше:	60	60	60	60
2	Середня густина, кг/м <sup>3</sup> :	2150	2050	2040	-
<i>гідроізоляційне покриття</i>					
1	Товщина покриття, мм	5	5	5	-
2	Границя міцності при стиску, R <sub>ст</sub> , МПа, після твердіння, не менше: - 3 доби; - 28 діб	31	12	16	-
		49	35	42	12
3	Коефіцієнт водопоглинання, кг/м <sup>2</sup> ·√год	0,013	0,021	0,018	-
4	Міцність зчеплення з основою після: - витримування в повітряно-сухих умовах, МПа; не менше - витримування у воді, МПа, не менше	1,8	1,4	1,6	1,0
		2,0	1,5	1,7	1,0
5	Коефіцієнт корозійної стійкості у розчинах солей, K <sub>с</sub> : сульфат магнію (1 %) сульфат натрію (5%) сульфат амонію (5 %)	0,81	0,82	0,89	-
		0,84	0,83	0,92	-
		0,71	0,71	0,80	-
6	Водонепроникність, МПа, не менше	0,87	0,74	0,83	0,5
7	Морозостійкість, циклів, не менше	200	200	200	50
8	Відносна усадка, не менше	13,5·10 <sup>-4</sup>	17·10 <sup>-4</sup>	16·10 <sup>-4</sup>	-

Фактичний економічний ефект від використання розробленого гідроізоляційного розчину проникної дії Цеолітрон-Нано становить 57,14 грн на 1 м<sup>2</sup> обробленої конструкції та 130,35 грн при врахуванні подовження терміну експлуатації у 1,9 рази за рахунок високої корозійної стійкості та інших експлуатаційних властивостей, що досягається внаслідок наномодифікації гідроізоляційного покриття.

Оптимізований склад *гідроізоляційного розчину поверхневої дії*, що обрано в якості найкращого за спеціальними властивостями, складався з двох компонентів: сухої суміші (на основі в'язучої речовини, яка представлена шлакомістким портландцементом ПЦ-П/А-Ш 400 з добавкою 7,5% бентонітової глини, при витраті піску на 1 частину в'язучої речовини – 1:1,5) та дисперсії вуглецевих нанотрубок у пластифікаторі Muraplast FK-98. Дисперсію було виготовлено на дослідному виробництві Інституту хімії поверхні НАН України у лабораторному ротаційному гідродинамічному гомогенізаторі, а суху будівельну суміш – в умовах ТОВ «Уманьрембуд». Розчин було використано для отримання гідроізоляційного покриття, яке було нанесено на зовнішню поверхню фундаменту промислового цеху ТОВ «Уманьрембуд» (м. Умань).

На основі наукових досліджень та технології наномодифікації цементних композицій розроблено практичні рекомендації щодо отримання гідроізоляційних покриттів різного механізму дії на основі шлакомістких цементів.

Фактичний економічний ефект від використання розробленого гідроізоляційного розчину становить 19 грн на 1 м<sup>2</sup> обробленої конструкції та 70 грн при врахуванні подовження терміну експлуатації у 1,5 рази за рахунок високої корозійної стійкості та інших експлуатаційних властивостей, що досягається внаслідок наномодифікації гідроізоляційного покриття.

Техніко-економічні розрахунки підтверджують доцільність розроблених науково-технічних основ, які захищені патентом, актами випробування та впровадження.

## ВИСНОВКИ

1. Запропоновано науково-концептуальні засади створення гідроізоляційних розчинів підвищеної ефективності, які базуються на розвинутих уявленнях про керування фізико-хімічними процесами структуроутворення цементних систем на різних ієрархічних рівнях, включаючи нанорівень, за рахунок введення мікро- та нанодобавок. Теоретично обгрунтовано і експериментально підтверджено принципи вибору добавок залежно від поверхневої або проникної дії гідроізоляційних розчинів.

2. Показано, що для створення покриттів поверхневої дії найефективнішим складом комплексної добавки для шлакомісткого цементу є алюмосилікати шаруватої будови (бентоніти), нанорозмірні вуглецеві речовини (НВНТ або ТРГ) в дисперсії меламінформальдегідного пластифікатора. В той же час для розчинів проникної дії комплексна добавка повинна містити солі-електроліти, алюмосилікати каркасної будови (цеоліти), неочищені вуглецеві нанотрубки в дисперсії лігносульфонатного пластифікатора. Встановлено, що наявність активних вуглецевих нанодобавок (очищених та неочищених вуглецевих нанотрубок, терморозширеного графіту) змінює умови формування нанорівня та має вплив на формування інших рівнів структури штучного каменю, в тому числі мікро- та мезорівні.

3. Удосконалено технологію введення вуглецевих нанодобавок до цементної матриці, що полягає у використанні в якості дисперсійного середовища водних

розчинів ПАР (наприклад, пластифікаторів). З використанням лазерно-кореляційної спектроскопії встановлено, що для отримання рівномірного розподілу вуглецевих нанодобавок (неочищених вуглецевих нанотрубок, терморозширеного графіту), забезпечення відсутності агрегування і осідання наночастинок та збереження стабільності дисперсії в часі необхідно використовувати змішувачі кавітаційного принципу дії. Показано, що ступінь диспергації нанодобавок залежить від хімічної природи ПАР: найкращий показник відмічено для меламінформальдегідного та лігносульфонатного (з ефірами полікарбоксилату) пластифікаторів.

4. Виявлено, що природа дисперсійного середовища для розміщення вуглецевих нанодобавок має важливе значення для ефективного впливу на структуру і властивості наномодифікованого штучного каменю. Встановлено, що при введенні спеціально приготовлених дисперсій вуглецевих нанодобавок до складу цементної матриці спостерігається синергетичний ефект, що проявляється у зростанні міцності при стиску та при згині цементних композицій в присутності самого лише пластифікатора – на 50%, а в присутності НВНТ- ще на 50%. В разі використання ТРГ (як наномодифікуючої добавки) встановлене співвідношення має пропорції 60:40. Вказана закономірність проявляється лише при використанні в якості дисперсійного середовища для вуглецевих нанооб'єктів меламінформальдегідного та лігносульфонатного пластифікаторів, в структурі яких присутні бензолні кільця.

5. Показано, що активація цементної матриці мінеральними добавками алюмосилікатного складу сприяє підсиленню процесу наномодифікації, причому ефективність добавок залежить від їх структури. Так, при отриманні покриттів проникної дії перевагу слід віддавати добавкам каркасної будови (цеолітам), а для покриттів поверхневої дії – добавкам шаруватої будови (бентонітова глина). Вказані особливості виявляються в першому випадку за рахунок здатності цеолітів оклюдувати в своїй структурі аніони ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) в стабільні неорганічні комплекси та зв'язувати розчинні солі і луги в нерозчинні гідроалюмосилікати (анальним, гмелініт, нозеан). При отриманні покриттів поверхневої дії перевагу слід віддавати використанню шлакомісткого цементу з алюмосилікатними добавками шаруватої будови- (бентонітові глини), що буде сприяти синтезу пластинчатих гідросилікатів та гідроалюмосилікатів кальцію гексагональної форми.

6. На модельних системах досліджено процес адгезійної взаємодії гідроізоляційних покриттів різного механізму дії та встановлено, що покриття проникної дії здатні утворювати міцні адгезійні зв'язки з бетоном основи за рахунок проникнення матеріалу у структуру бетону, а наявність вуглецевих нанодобавок з їх підвищеним енергетичним потенціалом поверхні прискорює та підсилює цю взаємодію.

Покриття поверхневого типу характеризуються високими показниками адгезії до бетону основи завдяки донорно-акцепторної взаємодії у поверхневих шарах, а наявність вуглецевих нанодобавок сприяє підсиленню процесу за рахунок збільшення кількості вільної поверхневої енергії в системі. При цьому відбувається притягування зарядів подвійного електричного шару покриття та бетону, формується більше число контактів, а сила їх взаємодії зростає.

7. Запропоновано принципи композиційної побудови гідроізоляційних розчинів на основі наномодифікованих цементних композицій, що враховують направлене

управління процесами структуроутворення на всіх ієрархічних рівнях структури, та виявлено, що при включенні нанорівня шляхом використання енергетично активних нанорозмірних вуглецевих добавок в процеси структуроутворення штучного каменю, значно пришвидшуються процеси на мікрорівні. Показано, що ефективність наномодифікації цементних систем підсилюється при одночасному направленому створенні умов для синтезу на мікрорівні низькоосновних гідросилікатів та гідроалюмінатів кальцію, які з часом епітаксіально нарощуються на поверхню вуглецевих нанодобавок.

8. Встановлено, що залучення нанорівня до регулювання властивостей гідроізоляційних розчинів різного механізму дії на основі шлакомістких цементних систем, модифікованих алюмосилікатними добавками різної будови, призводить до зміни процесів структуроутворення штучного каменю за рахунок прискорення кристалізаційних процесів в присутності вуглецевих нанотрубок (або нанопластин), які виступають підкладками для формування гідратних новоутворень витягнутої форми та відбувається пришвидшений процес їх зрощення, в тому числі, епітаксіального, що дозволяє отримати щільну водонепроникну структуру штучного каменю.

9. Розроблено склади гідроізоляційних покриттів проникної дії на основі шлакомісткого цементу (до 30%), модифікованого природним цеолітом (до 5%), солями-електролітами та дисперсією лігносульфонатного пластифікатора з НВНТ (0,01%). Виявлено необхідність виключення зі складу комплексу солей-електоритів сульфату натрію, оскільки їх поєднання усуває позитивний ефект водонепроникності, досягнутий при використанні даного технічного рішення.

Експериментально доведено, що введення вуглецевого наномодифікатора сприяє синтезу більш вдосконаленої щільної структури штучного каменю, за рахунок чого експлуатаційні властивості не знижуються у часі та відповідають вимогам стандартів на суміші Г15.

10. Розроблено гідроізоляційні розчини поверхневої дії для бетонної основи, що характеризуються властивостями, встановленими в нормативних документах для сумішей Г11. Показано, що введення у цементну матрицю НВНТ в дисперсії меламінформальдегідного пластифікатора дозволяє отримати гідроізоляційні покриття з наступними показниками: міцність при стиску 35...49 МПа, коефіцієнт водопоглинання 0,018...0,021 кг/м<sup>2</sup>·√год, адгезія 1,5...2,0 МПа, водонепроникність 0,74...0,87 МПа, корозійна стійкість в сульфатному середовищі 0,73...0,92, морозостійкість до 200 циклів.

11. Здійснено дослідно-промислове впровадження розроблених наномодифікованих гідроізоляційних розчинів на промислових об'єктах України:

- гідроізоляційні покриття проникної дії використано для гідроізоляції внутрішньої поверхні стіни та підлоги цокольного приміщення промислового цеху ТОВ «ОПБМ» та внутрішньої поверхні стін градирні. Фактичний економічний ефект розробленої гідроізоляційної суміші Цеолітрон (без врахування підвищеної корозійної стійкості покриття) становить 69 грн. на 1 м<sup>2</sup> готової продукції, а економічний ефект від використання розчину проникної дії Цеолітрон-Нано становить 57 грн на 1 м<sup>2</sup> обробленої конструкції та 130 грн при врахуванні подовження терміну експлуатації у 1,9 рази за рахунок високої корозійної стійкості

та інших експлуатаційних властивостей, що досягається внаслідок наномодифікації гідроізоляційного покриття;

- гідроізоляційні покриття поверхневої дії виготовлено та нанесено на зовнішню поверхню фундаменту промислового цеху ТОВ «Уманьрембуд». Фактичний економічний ефект від використання розробленого гідроізоляційного розчину становить 19 грн на 1 м<sup>2</sup> обробленої конструкції та 70 грн при врахуванні подовження терміну експлуатації у 1,5 рази.

### **ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У ПРАЦЯХ:**

*Статті у наукових фахових виданнях України:*

1. Суханевич М.В. Порівняння ефективності застосування різних вуглецевих нанодобавок для модифікації цементних композиційних матеріалів /М.В.Суханевич// Будівельні матеріали та вироби. - №3-4 (95). -2017.- С.46-49.
2. Суханевич М.В. Принципи композиційної побудови гідроізоляційних матеріалів на основі цементів, модифікованих мікро- та нанодобавками/ М.В.Суханевич// Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка.- Вип.58.- 2017.- С.149-157.
3. Пушкарьова К.К. Гідроізоляційні розчини на основі шлакомістких цементів, модифікованих вуглецевими нанотрубками в присутності алюмосилікатів шаруватої будови/ Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – №57. – 2016.- С. 128-134.
4. Пушкарьова К.К. Вплив вуглецевих нанотрубок на морфологію новоутворень шлакомісткого цементу / Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: ОДАБА, 2015. – № 60. – С. 237-242.
5. Пушкарьова К.К. Дослідження тріщиностійкості та корозійної стійкості наномодифікованих гідроізоляційних розчинів / Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. //Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. — №56. – 2015. - С. 141-146.
6. Пушкарьова К.К. Гідроізоляційні штукатурні розчини на основі наномодифікованих цементів з добавками алюмосилікатів шаруватої будови / Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – №55. -2015. – С. 42-48.
7. Пушкарьова К.К. Вплив вуглецевих нанотрубок на процеси структуроутворення шлакомісткого цементного каменю / Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: ОДАБА, 2015. – №57. – С. 380-386.
8. Пушкарьова К.К. Особливості процесів структуроутворення наномодифікованих цементних композицій / Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: ОДАБА, 2013. – №52. – С. 210-217.
9. Пушкарьова К.К. Особливості процесів структуроутворення на ранніх стадіях твердіння гідроізоляційних покриттів проникної дії. /К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, К.В. Бондар// Будівельні конструкції. Міжвідомчий науково-технічний збірник. Науково-технічні проблеми сучасного залізобетону. Київ: ДП НДІБК, 2013. – Вип. 78. – Кн. 2. – С.472-477.

- 10.Пушкарьова К.К. Гідроізоляційні покриття проникної дії з покращеними експлуатаційними властивостями. /К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, К.В. Бондар // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. – Рівне, 2011. – Вип. 22. – С. 125-131.
- 11.Пушкарьова К.К. Гідроізоляційні композиції проникної дії на основі ПЦ П/Б-Ш-400, модифіковані природними цеолітами. / К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, К.В. Бондар // Строительные материалы и изделия. – К., 2011. - №6 (71). – С.35-37.
- 12.Суханевич М.В. Использование синтетических цеолитов для создания наномодифицированных цементов/ М.В.Суханевич // Вісник Одеської державної академії будівництва і архітектури. - Одеса, Зовнішрекламсервіс, 2011.- Вип.43.- С. 324–328.
- 13.Використання шлакомістких цементів, модифікованих природними цеолітами, для одержання гідроізоляційних покриттів проникної дії. [Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Бондар К.В., Разумова О.Є.]// Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів». – Харків, 2010. – №110. – С. 587-592.
- 14.Шлакомісткі цементи, модифіковані цеолітами, як основа для отримання гідроізоляційних розчинів. [Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Бондар К.В., Марціх А.С.]. Вісник ДНАБА «Сучасні будівельні матеріали, конструкції та інноваційні технології зведення будівель і споруд». – Макіївка, ДНАБА, 2010. – Т.1. – С. 102-108.
- 15.Пушкарева Е.К. Оптимизация состава композиционных материалов для получения гидроизоляционных покрытий бетонных конструкций / Е.К. Пушкарева, М.В. Суханевич, Е.В. Бондарь // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури.- Одеса, ОДАБА, 2010. – № 39. – Ч.2. – С.181-187.
16. Суханевич М.В. Гідроізоляційні матеріали на основі органо-мінеральних в'язучих речовин/ Суханевич М.В., Гузій С.Г.//Нова тема. - № 3/2009(22).- 2009.- С.21-25.  
*Публікації у наукових фахових виданнях, що включені до наукометричних баз:*
17. Суханевич М.В. Дослідження впливу водної поліуретанової дисперсії на властивості цементних композиційних матеріалів/ Суханевич М.В., Устименко М.Є.// Збірник наукових праць «Галузеве машинобудування, будівництво». - Полтава, ПолНТУ ім. Конратюка, 2015. - № 3(45). - С.240-246. (*Index Copernicus*)
18. Пушкарьова К.К. Ефективні гідроізоляційні матеріали на основі наномодифікованих шлакомістких цементів / Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. // Збірник наукових праць УрДУЗТ. – Харків: УкрДУЗТ, 2015. – №115. – С.118-123. (*Index Copernicus*)
- 19.Pushkarova K.K. The principles of composite construction penetrability waterproofing mortars with increased service life /Pushkarova K.K., Sukhanevych M.V., Bondar, K.V.//Підводні технології. Промислова та цивільна інженерія. -К: КНУБА, 2015. - №2.- С.46-52. (*Index Copernicus, JOUR Info, Scientific Indexing Services*).
- 20.Пушкарева Е.К. Гидроизоляционные покрытия проникающего действия на основе шлакосодержащих цементов, модифицированных природными

цеолитами / Пушкарева Е.К., Суханевич М.В., Бондарь Е.В. // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків, 2014. – N 3/6 (69).- С. 57-62. (*IndexCopernicus, American Chemical Society, PИИЦ, WorldCat ets*)

21. Суханевич М.В. Особливості композиційної побудови цементної матриці для отримання гідроізоляційних покриттів/ М.В.Суханевич// *Science Rise.*- № 5/2 (5).- 2014.- С.99-107. (*IndexCopernicus, CrossRef, WorldCat, Ulrich's Periodical*).
- Публікації у періодичних наукових виданнях іноземних держав:*
22. Pushkarova K. Using of untreated carbon nanotubes in cement composition / Pushkarova K., Sukhanevych M., Marsikh A. // *Materials Science Forum.* – Trans Tech Publications, Switzerland, 2016. – Vol. 865. – P.6-11. (*Scopus*)
  23. Pushkarova K. Penetrability waterproofing mortar based on slag-contain compositions, modified by zeolites/ Pushkarova K., Sukhanevych M., Bondar, K.V // *Motrol.-Lublin-Rzeszow*, 2014.- Vol. 16, №8.- P. 67-72.
- Публікації у інших наукових виданнях:*
24. Суханевич М.В. Особливості процесів структуроутворення цементних композицій, наномодифікованих терморозширеним графітом/ Суханевич М.В., Мала О.В.// *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури.* - Одеса, ОДАБА, 2016.- №62- С.165-170.
  25. Пушкарьова К.К. Наномодифікування цементної матриці як нова стратегія покращення властивостей бетону/ Пушкарьова К.К., Суханевич М.В.// *Будівельний журнал, спецвипуск.*- № 5-6, 2015.- С. 61.
  26. Пушкарьова К.К. Особливості процесів структуроутворення гідроізоляційних покриттів, модифікованих нанотрубками / Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. // *Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка.* – К.: ТОВ «Задруга», 2014. – №53. – С. 8-13.
  27. Пушкарьова К.К. Використання комплексних добавок, що містять вуглецеві нанотрубки та пластифікатори, для модифікації цементних композицій / Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. // *Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка.* – К.: ТОВ «Задруга», 2014. – №51. – С. 14-20.
  28. Пушкарьова К.К. Портландцементні розчини, модифіковані вуглецевими нанотрубками, як основа для створення гідроізоляційних покриттів / Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. // *Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка.* – К.: ТОВ «Задруга», 2013. – №50. – С. 31-37.
  29. Пушкарьова К.К. Дослідження процесів структуроутворення гідроізоляційних покриттів проникної дії на основі шлакомісткого цементу, модифікованого добавками цеоліту та солей-електролітів. / К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, К.В. Бондар // *Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка.* – К.: ТОВ «Задруга», 2013. – Вип. 48. – С.75-82.
  30. Пушкарьова К.К. Вплив полімерних добавок на фізико-механічні властивості гідроізоляційних покриттів/ К.К.Пушкарьова, М.В.Суханевич, К.В.Бондар // *Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка.* - К.: ТОВ «Задруга», 2012. – Вип. 45. – С.110-117.
  31. Покращення експлуатаційних властивостей бетонних споруд за рахунок використання гідроізоляційних матеріалів. [Пушкарьова К.К., Суханевич М.В.,

- Бондар К.В., Марціх А.С.]. Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. - К.: ТОВ «Задруга», 2012. – Вип. 44. – С.10-14.
32. Гідроізоляційні покриття з покращеними експлуатаційними характеристиками. [Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Бондар К.В., Нестерук О.]. Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – К.: ТОВ «Задруга», 2011. – Вип.41. – С. 84-89.
33. Суханевич М.В. Перспективы применения композиционных материалов на основе щелочных цементов для гидроизоляции подземных бетонных конструкций/ Суханевич М.В., Гузий С.Г.// Стройпрофиль.- Санкт-Петербург: Строй Пром, 2010.- №5(83). - С.26-28.
- Патенти:*
34. Патент на корисну модель №92469. Гідроізоляційне покриття проникної дії для гідроізоляції бетонних поверхонь «Цеолітрон» (UA). / К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, К.В. Бондар // Опубл. Бюл. №16 від 26.08.14 р. Заявка №а2013 04404 від 08.04.2013 р. Опубл. Бюл. №18 від 25.09.14 р.
- Публікації апробаційного характеру у матеріалах конференцій:*
35. Суханевич М.В. Гідроізоляційні та захисні розчини на основі цементів, модифікованих вуглецевими нанодобавками/ М.В.Суханевич/ «Актуальні проблеми інженерної механіки»: матер. VI міжнародної конференції.- Одеса, ОДАБА, 20-24 травня 2019 р. - с. 280-281.
36. Суханевич М.В. Використання нанотехнологій для одержання цементних композиційних матеріалів / М.В.Суханевич/ «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем»: матер. IX міжн. науково-практичної конференції. - Чернігів, ЧНТУ, 14-16 травня 2019 р., Т. 2, с.148-149.
37. Суханевич М.В. Застосування нанорозмірних вуглецевих речовин для модифікації цементних композиційних матеріалів спеціального призначення/ М.В.Суханевич/ «Будівлі та споруди спеціального призначення: сучасні матеріали та конструкції»: матер. науково-практичної конференції.- К.: КНУБА, 2018.- с.22-24.
38. Sukhanevych M. Heatexpanded graphite is effective nanoadditives in cement /M.Sukhanevych// Abstract book. 4-th International research and practice conference Nanothechnology and nanomaterials» (NANO-2016).- L'viv: Eurosvit, 2016.- p.214.
39. Sukhanevych M. Nanotubes and nanoplates as effective additives in cement/ M.Sukhanevych// Abstract book. 3-th International research and practice conference Nanothechnology and nanomaterials» (NANO-2015).- L'viv: Eurosvit, 2015.- P.215.
40. Pushkarova K. Using of untreated carbon nanotubes in cement compositions/ Pushkarova K., Sukhanevych M., Martsikh A. // Procced of ICBM «International Conference Silicate Binders». – Brno, Czech Republic, 2015.- P.47
41. Pushkarova K. Penetrability of waterproofing mortars: composition, properties, application features/ Pushkarova K., Sukhanevych M., Bondar, K.V//Procced. of 19-th International Baustoftagung Tagungsbericht IBAUSIL- Weimer, Germany, 2015.- T.2.- P.1273-1279.
42. Пушкарьова К.К. Ефективні гідроізоляційні матеріали на основі наномодифікованих шлакомістких цементів/ Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С./«Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і



- будівель на залізничному транспорті»: матер. 5-ї міжнародної науково-технічної конференції.-Х.:УДУЗТ, 2015.- С.28-29
- 43.Пушкарьова К.К. Оптимізація складу механоактивованих цементних композицій, модифікованих вуглецевими нанотрубками / Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. //«Моделирование и оптимизация композитов»: матер. міжнародного семінару.– Одеса: ОДАБА, 2014. – С. 202-205.
- 44.Суханевич М.В.Модифікація цементних композицій нанодобавками трубчастої форми / М.В.Суханевич // «Композиційні матеріали»: матер. VIII міжнародної науково-технічної WEB-конференції.- Київ, НТТУ «КПІ», 2014.- С.102-106
- 45.Sukhanevych M. Nanotubes as additives modifiers cementitious compositions/ M.Sukhanevych// Abstract book. Summer school and 2-th International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2014)- L’viv: Eurosvit, 2014.- P.290.
- 46.Пушкарьова К.К. Технологические аспекты введения углеродных нанотрубок при модифицировании портландцементных композиций / Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Марціх А.С. // «Производство энерго- и ресурсосберегающих строительных материалов и изделий»: матер. II научно-практического семинара с участием иностранных специалистов.- Ташкент: ТАСИ, 2013. – Т. 1. – 2013. – С.102-108.
- 47.Пушкарьова К.К. Использование шлаковых цементов для получения гидроизоляционных покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами. / Е.К. Пушкарева, М.В. Суханевич, Е.В. Бондар //«Производство энерго- и ресурсосберегающих строительных материалов и изделий»: матер. II научно-практического семинара с участием иностранных специалистов. – Ташкент: ТАСИ, 2013. – Т.1. – С.128-133.
- 48.Пушкарьова К.К. Особливості процесів структуроутворення в’язучих речовин, модифікованих цеолітами, та передумови їх використання для одержання гідроізоляційних матеріалів / К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, К.В. Бондар // «Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения»: матер. 19-й междунар. научно-практической конференции. – Харьков. – 2011. – Т.3. – С. 306-312.
- 49.Використання шлакомістких цементів, модифікованих природними цеолітами, для одержання гідроізоляційних покриттів проникної дії/ Пушкарьова К.К., Суханевич М.В., Бондар К.В., Разумова О.Є./ «Фізико-хімічні проблеми у технології тугоплавких неметалічних та силікатних матеріалів”: матер. міжнарод. науково-практичної конференції.- Харків, Каравела, 2010.- С.175-177.
- 50.Суханевич М.В. Щелочные алюмосиликатные композиции для защиты строительных конструкций от агрессивного воздействия урбанистической среды /Суханевич М.В., Гузий С.Г //«Гидроизоляционные, кровельные и теплоизоляционные материалы “Aqua-Stop-2010”»: матер. 6-й междунар. научно-технической конференции.- Санкт-Петербург, Ленэкспо, 2010. - С.56-64.

## АНОТАЦІЯ

Суханевич М.В. Наукові засади отримання гідроізоляційних розчинів на

основі цементних композицій, модифікованих вуглецевими нанодобавками. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби. – Київський національний університет будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України. – Київ, 2020.

Дисертаційна робота присвячена питанням розробки наукових засад отримання гідроізоляційних розчинів різного механізму дії (проникного та поверхневого) на основі портландцементів, алюмосилікатів каркасної (цеолітів) та шаруватої (бентонітів) будови, які модифікованих комплексними добавками на основі вуглецевих наноречовин (неочищених вуглецевих нанотрубок та терморозширеного графіту) та пластифікаторів різного складу. Запропоновано принципи композиційної побудови гідроізоляційних розчинів поверхневого та проникного механізму дії на основі наномодифікованих цементних композицій, що враховують направлене управління процесами структуроутворення на всіх ієрархічних рівнях структури нано-, мікро- та мезорівнях. Встановлено фізико-хімічні закономірності процесів гідратації та тверднення наномодифікованих цементних систем, що полягають у прискоренні кристалізаційних процесів в присутності вуглецевих нанодобавок, які виступають підкладками для епітаксiального нарощування та формування щільно розташованих та зрощених гідросилікатних фаз, що дозволяє отримати щільну водонепроникну структуру штучного каменю. В дисертації розроблено комплексний підхід до управління властивостями цементних розчинів на всіх рівнях структури з отриманням довговічних гідроізоляційних покриттів з покращеними експлуатаційними характеристиками, в тому числі з підвищеною водонепроникністю, атмосферо- та корозійною стійкістю. Здійснено промислове впровадження та оцінено техніко-економічну ефективність використання наномодифікованих гідроізоляційних розчинів для підвищення довговічності бетонних конструкцій.

**Ключові слова:** наномодифікація, гідроізоляційні будівельні розчини, цеоліт, бентоніт, неочищені вуглецеві нанотрубки, терморозширений графіт, експлуатаційні властивості, довговічність.

## АННОТАЦІЯ

Суханевич М.В. Научные основы получения гидроизоляционных растворов на основе цементных композиций, модифицированных углеродными нанодобавками. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Киевский национальный университет строительства и архитектуры Министерства образования и науки Украины. – Киев, 2020.

Диссертационная работа посвящена вопросам разработки научных основ получения гидроизоляционных растворов различного механизма действия (проникающего и поверхностного) на основе портландцементов, алюмосиликатов каркасного (цеолитов) и слоистого (бентонитов) строения, которые

модифицированы комплексными добавками на основе углеродных нановеществ (неочищенных углеродных нанотрубок и терморасширенного графита) и пластификаторов разного состава. Предложены принципы композиционного построения гидроизоляционных растворов поверхностного и проникающего действия на основе наномодифицированных цементных композиций, которые учитывают направленное управление процессами структурообразования на всех иерархических уровнях структуры: нано-, микро- и мезоуровнях. Установлены физико-химические закономерности процессов гидратации и твердения наномодифицированных цементных систем, которые заключаются в ускорении кристаллизационных процессов в присутствии углеродных нанодобавок, выступающих подложками для эпитаксиального нарастания и формирования плотно расположенных и сросших гидросиликатных фаз, что позволяет получить плотную водонепроницаемую структуру искусственного камня. В диссертации разработан комплексный подход к управлению свойствами цементных растворов на всех иерархических уровнях структуры с получением долговечных гидроизоляционных покрытий с улучшенными эксплуатационными характеристиками, в том числе с повышенной водонепроницаемостью, атмосферно-коррозионной стойкостью. Осуществлено промышленное внедрение и оценена технико-экономическая эффективность использования наномодифицированных гидроизоляционных растворов для повышения долговечности бетонных конструкций.

**Ключевые слова:** наномодификация, гидроизоляционный строительный раствор, цеолит, бентонит, неочищенные углеродные нанотрубки, терморасширенный графит, эксплуатационные свойства, долговечность.

## ANNOTATION

Sukhanevych M.V. Scientific bases of obtaining hydroisolating solutions based on cement composites modified with carbon nano-additives. – On the rights of a manuscript.

Thesis for the scientific degree of Doctor of technical Sciences in, speciality 05.23.05 – building materials and products. Kyiv National University of Construction and Architecture Ministry of Education and Science of Ukraine. – Kyiv, 2020.

Dissertation work is devoted to the development of scientific foundations for production of waterproofing mortars with different mechanisms of action (penetration and superficial) on the basis of Portland cement, of frame aluminosilicates (zeolites) and layered (bentonite) buildings that modified by complex additives based on carbon nanomaterials (untreated carbon nanotubes and expanded graphite) and plasticizers of various composition.

The proposed principles of composite construction waterproofing mortars, surface and penetrating action on the basis of nanomodified concrete compositions, which incorporate directional control processing of structure formation in all hierarchical levels of structure: nano-, micro - and meso- levels.

The physical and chemical regularities of the processes of hydration and hardening of nanomodified cement systems, which consist in the acceleration of crystallization processes in the presence of carbon nano-additives, which act as backings for the syntesed

of hydrated new formation of elongated forms and occurs accelerated epitaxial knots, allowing to obtain a dense waterproof structure of artificial stone. In the thesis we have developed an integrated approach to the management of properties of cement mortars at all hierarchical levels of the structure receiving durable waterproof coatings with improved operational characteristics, including increased water resistance, weather resistance and corrosion resistance.

It is shown that the activation of the cement matrix by mineral additives of aluminosilicate composition enhances the nanomodification process, and the effectiveness of the additives depends on their structure. Thus, when obtaining coatings of permeable action, preference should be given to additives of frame structure (zeolites), and for coatings of surface action, to additives of layered structure (bentonite clay). These features are manifested in the first case due to the ability of zeolites to occlude in their structure anions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) in stable inorganic complexes and bind soluble salts and alkalis in insoluble hydroaluminosilicates (analzim, gmelinite, nozean). When obtaining surface coatings, preference should be given to the use of slag-containing cement with aluminosilicate additives of layered structure - (bentonite clays), which will promote the synthesis of lamellar hydrosilicates and calcium hydroaluminosilicates of hexagonal shape.

Compositions of permeable waterproofing coatings based on slag-containing cement (up to 30%) modified with natural zeolite (up to 5%), salts-electrolytes and dispersion of lignosulfonate plasticizer with UCNT (0.01%) have been developed. It is necessary to exclude sodium sulfate from the complex of salts-electrodes, as their combination eliminates the positive effect of water resistance achieved by using this technical mortar.

It has been experimentally proved that the introduction of a carbon nanomodifier promotes the synthesis of a more advanced dense structure of artificial stone, due to which the performance properties do not decrease over time and meet the requirements of the standards on the GI5 mixture.

Surface waterproofing solutions for concrete base have been developed, which are characterized by the properties established in the normative documents for TEG mixtures. It is shown that the introduction of UCNT in the cement matrix in the dispersion of melamine-formaldehyde plasticizer allows to obtain waterproofing coatings with the following parameters: compressive strength 35... 49 MPa, water absorption coefficient 0.018... 0.021  $\text{kg/m}^2 \cdot \sqrt{\text{h}}$ , adhesion 1.5... 2.0 MPa, water resistance 0.74... 0.87 MPa, corrosion resistance in sulfate medium 0.73... 0.92, frost resistance up to 200 cycles.

Implemented industrial introduction and assessment of the technical and economic efficiency of nanomodified waterproofing mortars to improve the durability of concrete structures.

**Keywords:** nanomodification, waterproofing mortar, zeolite, bentonite, untreated carbon nanotubes, thermally expanded graphite, operating properties, durability.





Підписано до друку 01.06.2020 р. Зам. № 540.  
Формат 60x84 1/16. Папір офсетний. Друк – цифровий.  
Наклад 100 прим. Ум. друк. арк. 1,9.  
Друк ЦП «КОМПРИНТ». Свідоцтво ДК №4131 від 04.08.2011 р.  
м. Київ, вул. Предславинська, 28  
095-941-84-99, 067-209-54-30  
email: komprint@ukr.net