

УДК 537.52+691.32  
doi: 10.18101/2306-2363-2017-2-3-60-65

## **СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>) И МОДИФИКАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНАМИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МОРОЗОУСТОЙЧИВЫХ БЕТОНОВ**

© **Б. О. Цыренов**

аспирант, Институт физического материаловедения СО РАН  
Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6  
E-mail: bulatzsk@gmail.com.

© **Н. Н. Смирнягина**

доктор технических наук, доцент,  
главный научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН  
Россия, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6  
E-mail: smirnyagina09@mail.ru.

© **Д. Э. Дашеев**

научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН  
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, E-mail: fokter@mail.ru.

© **Л. А. Урханова**

доктор технических наук, профессор,  
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления  
670031, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в  
E-mail: urkhanova@mail.ru

© **С. А. Лхасаранов**

кандидат технических наук, старший преподаватель,  
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления  
670031, Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в,  
E-mail: solbon230187@mail.ru

Рассматривается метод синтеза фуллеренов и углеродных нанотрубок при атмосферном давлении. В статье обсуждается метод синтеза гелия под давлением  $10^5$  Па в плазме дугового разряда. Показана зависимость выхода фуллеренов и углеродных нанотрубок от давления буферного газа. Было обнаружено, что выход фуллеренов увеличивается с увеличением давления. Использование углеродных наномодификаторов в модификации строительных материалов является многообещающим, поскольку их введение значительно улучшает физико-механические свойства с использованием небольшого количества добавок. С введением углеродного наномодификатора уменьшается пористость цементного камня, что приводит к высоким прочностным и морозоустойчивым показателям модифицированного цемента.

**Ключевые слова:** фуллерен, портландцемент, строительные материалы, углеродные наномодификаторы, углеродные нанотрубки, пористость цемента.

В настоящее время широкое применение находят модификаторы цементов (бетонов), добавка которых усиливает прочностные характеристики цементного камня (или бетона на его основе) — прочность при сжатии и при

изгибе, уменьшает время набора прочности и одновременно замедляет первичную схватываемость, уменьшает влагопоглощение, увеличивает морозоустойчивость и т. п.

Фуллерены — это замкнутые сферические или сфероидальные молекулы, в которых атомы углерода находятся в вершинах правильных пяти или шестиугольниках. Электрические оптические и механические свойства фуллеренов в конденсированном состоянии указывают как на богатое физическое содержание явлений, происходящих при участии фуллеренов, так и на значительные перспективы использования этих материалов. Модифицирование цемента и бетона с применением различных наномодификаторов, в т. ч. углеродсодержащих, является перспективным, поскольку их введение заметно улучшает физико-механические характеристики при малых дозировках добавок и позволяет направленно регулировать структуру материала путем различных эффектов [1-2].

#### **Экспериментальная часть**

Синтез фуллеренсодержащей сажи проводился в плазмохимическом реакторе разработки Института физики им. Киренского СО РАН, Красноярск [3, 4]. Схема установки показана на рис. 1. В основе работы установки лежит эрозия графитовых электродов в плазме дугового разряда. Разряд инициируется в потоке инертного газа гелия путем пропускания через электроды тока частотой 44 кГц. Эрозия стержней происходит в замкнутом герметичном объеме, заполненном гелием. Синтезированный углеродный конденсат собирается со стенок камеры в накопителе. Максимальный ток эрозии графитовых стержней 160 А. Среднее время синтеза 10 мин.

В процессе синтеза фуллереновой смеси было исследовано влияние изменения давления инертного газа на выход и состав фуллеренов. Из углеродного конденсата, содержащего 10–12% фуллеренов, бензолом были выделены фуллерены. Углеродные наноматериалы (УНМ) содержит, массовые части: 0,8 —  $C_{60}$ ; 0,15 —  $C_{70}$ ; остальное — высшие фуллерены и оксиды  $C_{60}O$  и  $C_{70}O$ .

В исследованиях процесса модификации цементного камня были использованы портландцемент (ПЦ) ООО «Тимлюйский цементный завод» (Республика Бурятия, Российская Федерация) ЦЕМ I 32.5 Н, кварцполевошпатовый песок (содержание кварца — 65,6 мас. %, полевых шпатов — 27,4 мас. %) с модулем крупности  $M_{кр} = 2,1$ , углеродный наномодификатор, полученный на высокопроизводительной установке для синтеза нанодисперсных веществ на основе углерода.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D2 Phaser, фирмы Bruker. Термодинамические расчеты проводились с помощью программного комплекса TERRA [5]

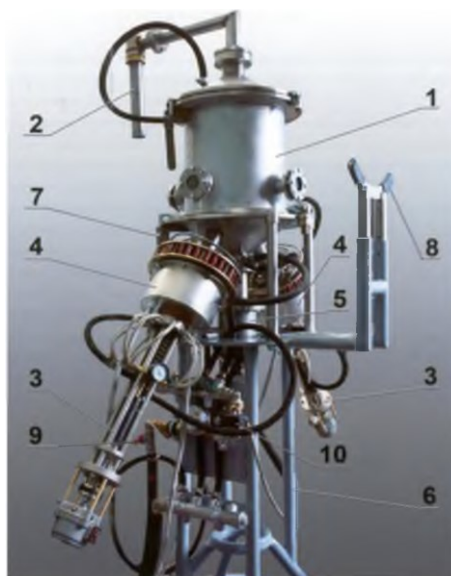


Рис. 1. Общий вид установки (плазмохимического реактора):  
1 — камера для синтеза, 2 — азотная ловушка, 3 — штоки, 4 — блок согласования с нагрузкой, 5 — накопитель углеродного конденсата, 6 — стойка, 7 — зажимы, 8 — упор, 9 — кран, 10 — клапан управления подачей холодной воды

### Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа выполненного на дифрактометре D2 Phaser, фирмы Bruker, при повышении давления наблюдается увеличение, как кристаллической фазы, так и увеличение выхода высших фуллеренов. При этом уменьшаются фазы соответствующие нанотрубкам и кристаллическому графиту. Изменяя давление газа можно получать фуллереносодержащую смесь различного состава.

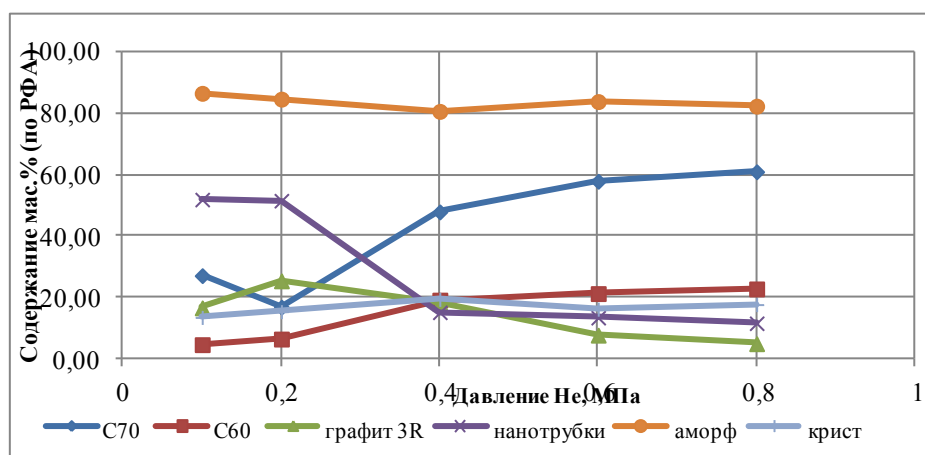


Рис. 2. Зависимость выхода и состава фуллеренов от давления

Введение УНМ приводит к изменению свойств воды, что в конечном итоге обуславливает высокие физико-механические характеристики цементного камня (табл. 1).

Рассмотрение полученных результатов показывает, что введение углеродного наномодификатора в количестве 0,01% от массы цемента приводит к увеличению прочности на 10%, а в количестве 0,001% — на 35%. Это свидетельствует о том, что эффект действия УНМ имеет экстремальный характер и в наибольшей мере проявляется в количестве  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  мас. %.

Таблица 1

*Прочностные показатели цементного камня с УНМ*

| Состав цементных композиций              | Предел прочности, МПа, после |          |
|--|------------------------------|----------|
|  | 7 суток                      | 28 суток |
| Контрольный                              | 40                           | 61       |
| УНМ 0.01%                                | 38                           | 67       |
| УНМ 0.001%                               | 44                           | 82       |
| С-3® 0.7%                                | 47                           | 50       |
| С-3® 0.7% + УНМ 0.01%                    | 42                           | 67       |
| С-3® 0,7% + УНМ 0,001%                   | 58                           | 74       |
| Sika ViscoCrete 5 neu® 0,3%              | 43                           | 63       |
| Sika ViscoCrete 5 neu® 0.3% + УНМ 0.01%  | 42                           | 69       |
| Sika ViscoCrete 5 neu® 0.3% + УНМ 0,001% | 40                           | 68       |

Термодинамические расчеты с использованием программного комплекса TERRA [5] показали, что при введении УНМ происходит изменение фазового состава гидратных новообразований. Изменение качественного состава гидратных новообразований приводит к изменению свойств конечного композита. При введении углеродного наномодификатора снижается пористость цементного камня, что приводит к высоким прочностным показателям модифицированного цемента. Введение УНМ приводит к снижению пористости цементного камня за счет образования гелевидных продуктов гидратации, заполняющих межпоровое пространство. Следует отметить, что увеличение времени твердения от 3 до 7 и 28 суток приводит к существенному снижению пористости гидратного камня и уменьшению размеров кристаллитов. Все это благоприятным образом сказывается на изменении физико-механических характеристик модифицированного цементного камня [6]

Проведенный комплексный физико-химический анализ гидратных композиций с добавками и без них подтверждает, что УНМ оказывает структурообразующее воздействие на цементную систему с образованием большего количества гидросиликатов кальция, синтез которых позволяет ускорить процессы гидратации и твердения цементных вяжущих веществ.

### **Заключение**

При введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазового состава, структуры и физикомеханических

свойств цементного камня. Углеродный наномодификатор изменяет структуру воды затворения, создавая вокруг своих частиц направленно ориентированные гидратные оболочки, которые приводят к изменению реологических характеристик цементной пасты. Кроме того, частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения [6].

Термодинамические расчеты с использованием программного комплекса TERRA показали, что при введении УНМ происходит изменение фазового состава гидратных новообразований. Изменение качественного состава гидратных новообразований приводит к изменению свойств конечного композита. При введении углеродного наномодификатора снижается пористость цементного камня, что приводит к высоким прочностным показателям модифицированного цемента.

#### Литература

1. Артамонова О. В., Сергуткина О. Р. Строительные материалы: тенденции развития и перспективы // Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. — 2013. — № 6. — С. 13–23.
2. Пономарев А. Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. — 2009. — № 6. — С. 25–33.
3. Чурилов Г. Н. Патент РФ 2320536. Способ синтеза фуллереновой смеси в плазме при атмосферном давлении. Оpubл. 27.03.2008. — БИ. № 9.
4. Чурилов Г. Н., Булина Н. В., Федоров А. С. Фуллерены: синтез и теория образования. — Новосибирск: изд-во СО РАН, 2007. — 229 с.
5. Трусов Б. Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Инженерный журнал: наука и инновации. — 2012. — № 1. — С. 240–249.
6. Семенов А. П., Семенова И. А., Смирнягина Н. Н. и др. Получение углеродных наномодификаторов (фуллерен содержащих смесей) в плазме дугового разряда и их применение для модифицирования строительных материалов // Плазменная эмиссионная электроника. — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. — С. 241–254

#### SYNTHESIS OF FULLERENES (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>) AND PORTLAND CEMENT MODIFICATION BY FULLERENES TO CREATE FROST-RESISTANT CONCRETE

*B. O. Tsyrenov*

postgraduate student, Institute of Physical Materials Science SB RAS  
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi, Str., 6

*N. N. Smirnyagina*

doctor of Technical Sciences, assistant Professor, chief researcher,  
Institute of Physical Materials Science SB RAS  
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi, Str., 6

*D. E. Dasheev*

research officer, Institute of Physical Materials Science SB RAS  
670047, Ulan-Ude, Sakhyanovoi, Str., 6

*Urkhanova L. A.*

doctor of Technical Sciences, Professor,  
East Siberia State University of Technology and Management  
670031, Ulan-Ude, Klyuchevskaya Str., 40b

*S. A. Lkhasaranov*

candidate of Technical Sciences, senior lecturer,  
East Siberia State University of Technology and Management  
670031, Ulan-Ude, Klyuchevskaya Str., 40b

This paper considers a method of synthesis of fullerenes and carbon nanotubes at atmospheric pressure. The paper discusses the method of synthesis of helium at pressure of 105 Pa. Dependence of yield of fullerenes and carbon nanotubes on the buffer gas pressure is shown. It has been revealed that the fullerene yield increases with the increase of pressure. The use of carbon nanomodifiers in the modification of the construction is promising since their introduction significantly improves the physical-mechanical properties using a small quantity of additives. With the introduction of the carbon nanomodifier the porosity of cement stone decreases, that leads to high strength and frost-resistant indicators of the modified cement.

*Keywords:* fullerene, Portland cement, building materials, carbon nanomodifiers, carbon nanotubes, porosity of cement.