VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Dainius LEONAVIČIUS

**CEMENTINIO KOMPOZITO
SU POLISTIRENINIO PUTPLASČIO
TECHNOLOGINĖMIS ATLIEKOMIS
KŪRIMAS**

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (T 008)

Vilnius, 2021

Disertacija rengta 2016–2021 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Vadovas

dr. Ina PUNDIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas

dr. Viktor GRIBNIAK (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

Nariai:

prof. dr. Mindaugas DAUKŠYS (Kauno technologijos universitetas, statybos inžinerija – T 002),

dr. Genadijs SAHMENKO (Rygos technikos universitetas, Latvija, medžiagų inžinerija – T 008),

doc. dr. Jelena ŠKAMAT (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008),

prof. dr. Juozas VALIVONIS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, statybos inžinerija – T 002).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2021 m. birželio 9 d. 10 val.** Vilniaus Gedimino technikos universiteto senato posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva.

Tel. (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vilniustech.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2021 m. gegužės 7 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus Gedimino Technikos universiteto talpykloje <http://dspace.vgtu.lt> ir Vilniaus Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto 2021-023-M mokslo literatūros knyga

doi: 10.20334/2021-023-M

© Vilniaus Gedimino technikos universitetas, 2021

© Dainius Leonavičius, 2021

dainius.leonavičius@vilniustech.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Dainius LEONAVIČIUS

DEVELOPMENT OF CEMENT COMPOSITE
WITH POLYSTYRENE FOAM
TECHNOLOGICAL WASTE

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (T 008)

Vilnius, 2021

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2016–2021.

Supervisor

Dr Ina PUNDIENĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

The Dissertation Defence Council of Scientific Field of Materials Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

Chairman

Dr Viktor GRIBNIAK (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

Members:

Prof. Dr Mindaugas DAUKŠYS (Kaunas University of Technology, Civil Engineering – T 002),

Dr Genadijs SAHMENKO (Riga Technical University, Latvia, Materials Engineering – T 008),

Assoc. Prof. Dr Jelena ŠKAMAT (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008),

Prof. Dr Juozas VALIVONIS (Vilnius Gediminas Technical University, Civil Engineering – T 002).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defence Council of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **10 a. m. on 9 June 2021**.

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; E-mail: doktor@vilniustech.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was send on 7 May 2021. A copy of the doctoral dissertation is available for review at Vilnius Gediminas Technical University repository <http://dspace.vgtu.lt> and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

Reziumė

Disertacijoje nagrinėjamas anglies nanovamzdelių (MWCNTs) ir cheminių betono įmaišų (plastifikuojančių betono įmaišų, orą įtraukiančių) poveikis cemento tešlai, sukietėjusio cemento akmens savybėms, cementinis kompozitas su lengvaisiais užpildais (polistireninio putplasčio trupintos atliekos (PPT) ir gamybos metu susidariusios frezavimo atliekos (PPN)). Disertacijos tikslas – sukurti cementinį lengvąjį kompozitą su PPT ir PPN užpildų atliekomis naudojant nanopriedą ir efektyvias chemines betono įmaišas.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, naudotos literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai, santrauka anglų kalba bei trys priedai.

Pirmasis skyrius skirtas literatūros analizei. Jame pateikta informacija apie MWCNTs dispergavimą, MWCNTs įtaką cemento tešlos ir sukietėjusio cemento akmens fizikinėms ir mechaninėms savybėms, plastifikuojančių betono įmaišų (SP) ir orą įtraukiančių įmaišų (OIP) klasifikacija bei poveikis cemento hidratacijai, taip pat MWCNTs sąveika su SP ir OIP cemento tešlose. Taip pat pateikta informacija apie polistireninio putplasčio atliekų naudojimą statybinėse medžiagose. Skyriaus pabaigoje suformuluotos išvados ir patikslinti disertacijos uždaviniai.

Antrajame skyriuje aprašytos tyrimams naudotos medžiagos, parinktos formavimo mišinių sudėty, MWCNTs tirpalo, cementinės matricos ir lengvojo kompozito bandinių formavimo būdai. Taip pat pristatytos tyrimų metodikos ir bandymams naudojama įranga.

Trečiajame skyriuje aprašyti MWCNTs tirpalo ir SP sąveikos su cemento tešla tyrimai. MWCNTs, SP ir OIP poveikis cemento tešloms bei sukietėjusio akmens savybėms, pateikti PPT ir PPN lengvųjų užpildų bei kompozicinės medžiagos fizikinių ir mechaninių savybių tyrimų rezultatai. Remiantis tyrimų rezultatais sukurta kompozicinė medžiaga, pasižyminti tokiais savybėmis: tankis – 420 kg/m^3 , gniuždymo stipris $3,2 \text{ MPa}$, džiūstamasis traukumas $0,19 \text{ mm/m}$, šilumos laidumo koeficientas $0,116 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, vandens garų varžos faktorius $15,8$.

Disertacijos tema paskelbti septyni straipsniai: trys *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės leidiniuose, turinčiuose citavimo rodiklį, vienas *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės „Conference Proceedings“ leidiniuose, du kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose ir vienas kitame recenzuojamame mokslo leidinyje. Disertacijos tema pristatyti penki pranešimai Lietuvos ir kitų šalių mokslinėse konferencijose.

Abstract

The dissertation deals with the effect of carbon nanotubes (MWCNTs) and chemical admixtures (superplasticizers, air-entraining) on cement paste, hardened cement stone, as well as a cementitious composite with light aggregates (expanded polystyrene crushed waste (PPT) and milling waste (PPN) generated during production). The dissertation's primary goal is to create a cementitious lightweight composite with PPT and PPN filler waste, using a nano additive and effective chemical admixtures.

The dissertation consists of an introduction, three chapters, general conclusions, references, and lists of the author's publications on the dissertation topic, summary in English and three annexes.

The first chapter is devoted to the analysis of the literature. It provides information on the dispersion of MWCNTs, the influence of MWCNTs on the physical-mechanical properties of cement paste and hardened cement stone, the classification of chemical admixtures (superplasticizers (SP)) and airborne admixtures (IPs), and the effect on cement hydration, and the interaction of MWCNTs with SP and OIP in cement pastes. Information on the use of expanded polystyrene waste in construction materials is provided. At the end of the chapter, conclusions are formulated, and the tasks of the dissertation are specified.

The second chapter describes the materials used for the research, the moulding mixtures' selected compositions, moulding the MWCNTs solution, the cement matrix, and the lightweight composite samples. Test methodologies and test equipment are provided.

The third chapter describes the interaction of MWCNTs solution and SP with cement paste. Effects of MWCNTs, SP, and OIP on cement pastes and hardened stone properties, results of physical-mechanical properties of PPT and PPN lightweight aggregates, and composite material are presented. Based on the research results, a composite material with the following properties was developed: density 420 kg/m^3 , compressive strength 3.2 MPa , drying shrinkage 0.19 mm/m , thermal conductivity coefficient $0.116 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, water vapour resistance factor 15.8 .

Seven articles were published on the topic of the dissertation: three in the publications of the Clarivate Analytics Web of Science database with a citation index, one in the publications of the Clarivate Analytics Web of Science database in Conference Proceedings, two in other international databases, and one in other peer-reviewed scientific publications. Five papers on the topic of the dissertation were presented at the national and international scientific conferences.

Žymėjimai

Simboliai

l – testuojamo bandinio ilgis, m;
 m_i – per laiko tarpą įmirkyto vandenyje bandinio masė, kg;
 m_0 – pradinė bandinio masė, kg;
 P_a – atvirasis cemento akmens poringumas, %;
 ρ_w – vandens tankis, 1000 kg/m³;
 ρ_c – cemento akmens tankis, kg/m³;
 τ – signalo sklidimo laikas, s;
 V – bandinio tūris, m³;
 W_p – visiškoji cemento akmens vandens sugertis, %;
 W_i – vandens sugertis.

Santrumpos

C₂S (2CaO·SiO₂) – dikalcio silikatas (belitas);
C₃A (3CaO·Al₂O₃) – trikalcio aliuminatas;
C₃S (3CaO·SiO₂) – trikalcio silikatas (alitas);
C₄AF (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃) – tetrakalcio aliumoferitas;

Ca(OH)_2 – kalcio hidroksidas (portlanditas);
 CSH – kalcio hidrosilikatai.
 DTA – diferencinė terminė analizė;
 EC – elektrinis laidumas;
 EXO – egzoterminė reakcija;
 LS – modifikuoti lignosulfonatai;
 MK – metakaolinas;
 MS – maltas smėlis;
 MWCNTs – daugiasienių anglies nanovamzdelių granulės „Graphistrength CW2–45“;
 OIP – orą įtraukianti įmaiša;
 PAM – paviršiaus aktyvioji medžiaga;
 PC – portlandcementis CEM I 42.5 R;
 PCE – intetiniai polimerai, tokie kaip polikarboksilatai;
 PCE–PA – akrilo kopolimerai;
 PMS – polimelamino sulfonatai;
 PNS – sulfoninti naftalenformaldehidai;
 PP – polistireninis putplastis;
 PPN – polistireninio putplasčio frezavimo nuopjovų atliekos;
 PPT – trupinto polistireninio putplasčio taros atliekos;
 SEM – skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizė;
 SP (A) – plastifikuojanti betono įmaiša lignosulfonatų pagrindu;
 SP (B) – plastifikuojanti betono įmaiša polikarboksilatų pagrindu;
 SP (C) – plastifikuojanti betono įmaiša modifikuotų akrilinių polimerų pagrindu;
 SP – plastifikuojanti betono įmaiša;
 TG – termogravimetrinė masės kitimo analizė;
 UIG – ultragarso impulsų sklaidimo greitis;
 V/C – vandens ir cemento santykis;
 XRD – rentgenografinė analizė.

Sąvokos

Adsorbcija – ištirpusių arba dujinių medžiagų sugėrimas kietojo arba skystojo kūno paviršiumi.

Aglomeracija – smulkių dalelių savybė sukibti tarpusavyje aplink stambesnę dalelę.

Cementinė matrica – cemento akmens ištisinė sudedamoji dalis visame kompozito tūryje, garantuojanti jo vienalytiškumą, fiksuojanti gaminio formą ir intarpų tarpusavio išsidėstymą bei tolygų apkrovos pasiskirstymą visame kompozite.

Cemento akmuo – sukietėjusi cemento tesla.

Cemento tešla – dispersinė sistema, kurios kietoji fazė yra cemento dalelės, o terpė – vanduo.

Cheminis susitraukimas – tūrio mažėjimas vykstant cemento hidratacijai.

Dispergavimas – kietosios medžiagos smulkinimas iki tam tikro dydžio dalelių ir išsklaidymas kurioje nors terpėje arba skysčio išpurškimas.

Dispersija – smulkių dalelių pasiskirstymas stambesnėse.

Džiūstamasis traukumas – tūrio mažėjimas iš medžiagos garuojant vandeniui.

Elektrinis laidumas – medžiagos savybė praleisti elektros srovę.

Flokuliacija – procesas, kai skystyje plūduriuojančios dalelės kaupiasi į makroskopinę masę, dribsnius.

Hidratacija – cheminė vandens prijungimo prie mineralų reakcija.

Hidrofiliškumas – medžiagų savybė sąveikauti su vandens molekulėmis, tirpstant arba brinkstant vandenyje.

Hidrofobiškumas – medžiagų savybė atstumti vandenį.

Kapiliarinės sugerties koeficientas – medžiagos savybė sugerti vandenį; apskaičiuojamas kaip per tam tikrą laiką tarpą vandenį sugėrusios ir sausos medžiagos santykis.

Klampa – medžiagos savybė priešintis tekėjimui, t. y. vieno sluoksnio slinkimui kito sluoksnio atžvilgiu.

pH – vandenilio jonų (H^+) koncentracijos tirpale matas, rodantis tirpalo rūgštingumą ar šarmingumą.

Poringumas – porų ir tuštumų skaičius medžiagoje.

Segregacija – dalelių išsiskirstymas mišinyje dėl jų dydžio, tankio, formos ar kitų skirtingų savybių.

Sklidumas – medžiagos gebėjimas tekėti.

Struktūrinio efektyvumo rodiklis – medžiagos gniuždymo stiprio ir tankio santykis.

Šilumos laidumo koeficientas – medžiagos savybė praleisti šilumą. Koeficientas parodo koks šilumos srautas (W) pereina per 1 m storio ir 1 m² ploto vienalytės medžiagos sienelę, kai temperatūros tarp šios sienelės priešingų paviršių skirtumas lygus 1 K.

Tuštymėtumas – bandinio tuštymų tūris.

Vandens garų pralaidumas – medžiagos savybė praleisti garus, t. y. kiek kartų drėgminė varža yra didesnė už tokio pačio storio oro sluoksnio drėgminę varžą, kuri lygi 1.

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas	1
Darbo aktualumas	1
Tyrimų objektas	2
Darbo tikslas	2
Darbo uždaviniai	3
Tyrimų metodika	3
Darbo mokslinis naujumas	4
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	5
Ginamieji teiginiai	5
Darbo rezultatų aprobavimas	6
Disertacijos struktūra	6
 1. KOMPOZITŲ SU DAUGIASIENIAIS ANGLIES NANO VAMZDELIAIS, CHEMINĖMIS BETONO ĮMAIŠOMIS IR POLISTIRENINIO PUTPLASČIO ATLIEKOMIS TYRIMŲ APŽVALGA	7
1.1. Anglies nanovamzdelių tipai ir charakteristikos	8
1.2. Naudojamos plastifikuojančios betono įmaišos, jų klasifikacija ir sąveika su cementu	9
1.2.1. Plastifikuojančių betono įmaišų poveikis cemento hidratacijai	13
1.2.2. Daugiasienių anglies nano vamzdelių dispergavimas	16
1.2.3. Daugiasienių anglies nano vamzdelių sąveika su plastifikuojančiomis betono įmaišomis cemento tešlose	19

1.2.4. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento tešlos hidratacijai	21
1.2.5. Daugiasienių anglies nano vamzdelių sąveika su orą įtraukiančiomis įmaišomis cemento tešloje	22
1.3. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cementinių medžiagų savybėms	24
1.3.1. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens stiprumo savybėms	25
1.3.2. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens mikrostruktūrai	27
1.3.3. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens džiūstamajam traukumui, ilgaamžiškumui ir šilumos laidumui	28
1.4. Lengvieji cementiniai kompozitai su polistireninio putplasčio atliekomis	30
1.5. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas	32
2. KOMPOZITUI SUKURTI NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI	35
2.1. Naudotos medžiagos	35
2.1.1. Portlandcementis	35
2.1.2. Daugiasieniai anglies nano vamzdeliai	37
2.1.3. Maltas smėlis	37
2.1.4. Metakaolinas	38
2.1.5. Cheminės betono įmaišos	38
2.1.6. Lengvieji užpildai	39
2.2. Daugiasienių anglies nano vamzdelių tirpalo, cemento tešlos ir lengvojo kompozito formavimo mišinių paruošimas bei bandinių formavimas	41
2.2.1. Daugiasienių anglies nano vamzdelių tirpalo paruošimas	41
2.2.2. Bandinių su cementu, daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir plastifikuojančiomis betono įmaišomis formavimas	42
2.2.3. Lengvojo kompozito formavimas	45
2.3. Tyrimų metodikos	47
2.3.1. Kompozito komponentų tyrimo metodai	47
2.3.2. Tirpalų ir cemento tešlos tyrimo metodai	47
2.3.3. Sukietėjusio cemento akmens tyrimai	48
2.3.4. Lengvojo kompozito bandinių tyrimo metodai	50
2.4. Antrojo skyriaus išvados	50
3. MODIFIKUOTŲ DAUGIASIENIAIS ANGLIES NANO VAMZDELIAIS IR CHEMINĖMIS BETONO ĮMAIŠOMIS CEMENTO TEŠLŲ, AKMENS IR LENGVOJO KOMPOZITO SU POLISTIRENINIO PUTPLASČIO ATLIEKOMIS TYRIMAI	53
3.1. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikio cemento tešlai ir akmeniui tyrimai	54
3.1.1. Daugiasienių anglies nano vamzdelių tirpalų tyrimai	54
3.1.2. Skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos tyrimai	55
3.1.3. Cemento tešlos dinaminė klampa	56
3.1.4. Cemento tešlos elektrinis laidumas ir pH	57

3.1.5. Cemento tešlos rišimosi laikas.....	59
3.1.6. Cemento tešlos egzotermijos reakcija.....	60
3.1.7. Cemento tešlos struktūros formavimasis	61
3.1.8. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens gniuždymo stipriui.....	62
3.1.9. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens lenkimo stipriui.....	63
3.1.10. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens vandens sugerčiai.....	64
3.2. Skirtingo tipo cheminių įmaišų poveikis cemento hidratacijai ir savybėms.....	66
3.2.1. Cheminių įmaišų tirpalų pH ir elektrinis laidumas	66
3.2.2. Cheminių įmaišų poveikis cemento tešlos sklidumui	68
3.2.3. Cheminių įmaišų poveikis cemento tešlos dinaminei klampai ir temperatūrai	69
3.3. Cheminių įmaišų ir daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmeniui.....	72
3.3.1. Cemento tešlų konduktometrijos tyrimai.....	73
3.3.2. Cemento tešlų reologinių savybių tyrimai	75
3.3.3. Cemento tešlų struktūros vystymasis.....	77
3.3.4. Cemento tešlų hidratacijos procesų tyrimai	78
3.3.5. Cemento akmens rentgenografiniai tyrimai	80
3.3.6. Cemento akmens termografiniai tyrimai.....	81
3.3.7. Cemento akmens mechaninių savybių tyrimai	84
3.4. Daugiasienių anglies nano vamzdelių, plastifikuojančių betono įmaišų mišinio ir orą įtraukiančios įmaišos poveikio cementinei matricai tyrimai	86
3.4.1. Cementinės matricos reologinės savybės.....	86
3.4.2. Cementinės matricos tankis	87
3.4.3. Cementinės matricos vandens sugertis ir poringumas	88
3.4.4. Cementinės matricos makro- ir mikrostruktūrai tyrimai.....	90
3.4.5. Cementinės matricos gniuždymo stiprio tyrimai	92
3.4.6. Cementinės matricos struktūrinio efektyvumo rodiklis	94
3.4.7. Cementinės matricos struktūros formavimosi tyrimai	95
3.5. Lengvojo kompozito tyrimai	96
3.5.1. Kompozito makrostruktūros ir mikrostruktūros tyrimai	96
3.5.2. Kompozito tankis.....	99
3.5.3. Kompozito gniuždymo stipris.....	99
3.5.4. Kompozito struktūrinio efektyvumo rodiklis.....	101
3.5.5. Kompozito ultragarso impulso sklidimo greičio tyrimai	102
3.5.6. Kompozito šilumos laidumo koeficientas.....	104
3.5.7. Kompozito kapiliarinės sugerties koeficientas	105
3.5.8. Kompozito vandens garų pralaidumas.....	106
3.5.9. Kompozito džiūstamasis traukumas	107
3.6. Trečiojo skyriaus išvados	109
BENDROSIOS IŠVADOS	111

LITERATŪRA IR ŠALTINIAI.....	115
AUTORIAUS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS .	133
SUMMARY IN ENGLISH.....	135
PRIEDAI ¹	151
A priedas. Autoriaus sąžiningumo deklaracija	153
B priedas. Bendraa autorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje.....	154
C priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos	161

¹ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje.

Contents

INTRODUCTION	1
Formulation of the problem.....	1
Relevance of the thesis	1
Object of the thesis	2
The aim of the thesis	2
The tasks of the thesis	3
Research methodology	3
Scientific novelty of the thesis	4
Practical value of the research findings.....	5
Defended statements.....	5
Approval of the research findings	6
Structure of the disseration.....	6
 1. RESEARCH ANALYSIS OF COMPOSITE MATERIALS WITH MULTI- WALLED CARBON NANOTUBES, CHEMICAL ADDITIVES AND POLYSTYRENE WASTE	7
1.1. Types and characteristics of carbon nanotubes.....	8
1.2. Used superplasticizers, their classification and interaction with cement	9
1.2.1. Effects of plasticizers on cement hydration	13
1.2.2. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes	16
1.2.3. Interaction of multi-walled carbon nanotubes with superplasticizers in cement pastes.....	19

1.2.4. Effects of multi-walled carbon nanotubes on cement paste hydration.....	21
1.2.5. Interaction of multi-walled carbon nanotubes with air-entrainer admixtures in cement pastes	22
1.3. Effect of multi- walled carbon nanotubes on the properties of cementitious materials	24
1.3.1. Effects of multi-walled carbon nanotubes on the strength properties of cement stone	25
1.3.2. Effects of multi-walled carbon nanotubes on cement microstructure of cement stone	27
1.3.3. Effects of multi-walled carbon nanotubes on drying shrinkage, durability and thermal conductivity of cement stone.....	28
1.4. Lightweight cement composites with polystyrene foam waste	30
1.5. Conclusions of the first chapter and formulation of the dissertation tasks	32
 2. MATERIALS USED FOR THE COMPOSITE AND RESEARCH METHODS	35
2.1. Used materials	35
2.1.1. Portland cement	35
2.1.2. Multi-walled carbon nanotubes	37
2.1.3. Milled sand	37
2.1.4. Metakaolin	38
2.1.5. Superplasticizers and air-entrainer.....	38
2.1.6. Lightweight aggregates.....	39
2.2. Moulding of multi-walled carbon nanotubes solution, cement paste , and lightweight composite.....	41
2.2.1. Preparation of multi-walled carbon nanotubes solution.....	41
2.2.2. Moulding of samples with cement, multi- walled carbon nanotubes and chemical admixtures	42
2.2.3. Moulding of composite.....	45
2.3. Research methodology	47
2.3.1. Research methods of composite materials	47
2.3.2. Research methods of solutions and cement pastes.....	47
2.3.3. Research methods of hardened cement stone	48
2.3.4. Research methods of lightweight composite	50
2.4. Conclusions of the second chapter	50
 3. RESEARCH OF CEMENT PASTES, STONE AND LIGHTWEIGHT COMPOSITE WITH POLYSTYRENE FOAM WASTE, MODIFIED BY MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES AND CHEMICAL ADMIXTURES	53
3.1. Effects of multi-walled carbon nanotubes on cement pastes and hardened cement stone.....	54
3.1.1. Multi-walled carbon nanotubes solution.....	54
3.1.2. Scanning electron microscopy of multi-walled carbon nanotubes solution	55
3.1.3. Viscosity of cement paste	56
3.1.4. Electrical conductivity and pH of cement paste.....	57

3.1.5. Setting time of cement paste	59
3.1.6. Exothermic reaction temperatures of cement paste	60
3.1.7. Structural formation of cement paste	61
3.1.8. Effects of multi-walled carbon nanotubes on cement stone compressive strenght	62
3.1.9. Effects of multi-walled carbon nanotubes on cement stone flexular strenght	63
3.1.10. Effects of multi-walled carbon nanotubes on cement stone water absorption	64
3.2. Influence of plasticizers on cement stone hydration and properties	66
3.2.1. pH and electrical conductivity of plasticizers solutions	66
3.2.2. Influence of plasticizers on cement paste spread area	68
3.2.3. Influence of plasticizers on cement paste viscosity and temperature	69
3.3. Influence of plasticizers and multi-walled carbon nanotubes on cement stone	72
3.3.1. Electrical conductivity of cement paste	73
3.3.2. Rheology of cement paste	75
3.3.3. Structural formation of cement paste	77
3.3.4. Exothermic reaction temperatures of cement paste	78
3.3.5. X-Ray analysis of cement stone	80
3.3.6. Differential thermal analysis analysis of cement stone	81
3.3.7. Mechanical properties of cement stone	84
3.4. Influence of multi-walled carbon nanotubes, plasticizers and air-entraining on cement matrix properties	86
3.4.1. Rheology of cement matrix	86
3.4.2. Density of cement matrix	87
3.4.3. Absorption and porosity of cement matrix	88
3.4.4. Macro- and microstructure of cement matrix	90
3.4.5. Compressive strenght of cement matrix	92
3.4.6. Structural efficiency of cement matrix	94
3.4.7. Structural formation of cement matrix	95
3.5. The research of composite	96
3.5.1. The macrostructure and microstructure of composite	96
3.5.2. The density of composite	99
3.5.3. The compressive strenght of composite	99
3.5.4. The structural efficiency of composite	101
3.5.5. The ultrasound pulse velocity of composite	102
3.5.6. The thermal conductivity of composite	104
3.5.7. The water absorbtion by capillarity of composite	105
3.5.8. The water vapour diffusion resistance factor of composite	106
3.5.9. The drying shrinkage of composite	107
3.5. Conclusions of the third chapter	109
GENERAL CONCLUSIONS	111

REFERENCES	115
LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION	133
SUMMARY IN ENGLISH.....	135
ANNEXES ²	151
Annex A. Authors' declaration of academic integrity	153
Annex B. The co-authors' agreements for providing the material of the joint publications in the thesis.....	154
Annex C. Copies of the scientific publications by the author on the topic of the dissertation.....	161

² The annexes are supplied in the enclosed compact disc.

Ivadas

Problemos formulavimas

Polistireninio putplasčio atliekos yra hidrofobinės ir lengvos (jų tankis – 12–20 kg/m³), jų pagrindu pagaminti kompozitai pasižymi nevienalytiškumu, atliekos netolygiai pasiskirsto cementinės matricos tūryje, blogai sukimba su cementine matrica ir todėl kompozitų gniuždymo stiprio vertės žemos. Polistireninio putplasčio atliekų tolygaus pasiskirstymo cemento tešlos tūryje problemai spręsti gali būti naudojamos orą įtraukiančios įmaišos, kurios sumažina šių atliekų hidrofobiškumą ir pagerina pasiskirstymą cemento tešloje. Polistireninio putplasčio atliekų sukibčiai su cemento akmeniu gerinti ir paties cemento akmens mechaninėms savybėms stiprinti gali būti panaudoti nanopriedai ir efektyvios plastifikuojančios betono įmaišos, tačiau neaišku, kaip tokių priedų derinys gali paveikti lengvojo kompozito struktūrą ir eksploatacines savybes.

Darbo aktualumas

Visame pasaulyje polistireninio putplasčio produktai labai gausiai naudojami kaip pakuotės, indai ir panašiai, tačiau vieną kartą panaudoti visi šie gaminiai išmetami

ir tampa atliekomis. 95 % polistireninio putplasčio sudaro oras, todėl sąvartyuose nuolat augantys polistireninio putplasčio taros atliekų kiekiai užima didelius plotus ir tūrius ir praktiškai nesuyra. Mechanškai frezuojant polistireninio putplasčio plokštes, susidaro kita polistireninio putplasčio atliekų rūšis – frezavimo nuopjovų atliekos, kurios surenkamos į filtrus. Polistireninio putplasčio taros ir frezavimo nuopjovų (PPN) atliekų perdirbimo ar pakartotinio naudojimo galimybės yra perspektyvios, tačiau iki šiol nėra pakankamai ištirtos. Viena iš tokių galimybių – sutrupinti polistireninio putplasčio taros atliekas (PPT) ir gautas granules kartu su frezavimo nuopjovų atliekomis (PPN) panaudoti cementiniams kompozitams kurti.

Dauguma iki šiol atliktų polistireninio putplasčio atliekų naudojimo statybinėse medžiagose tyrimų buvo skirti polistireninio putplasčio atliekų utilizavimo problemoms spręsti. Ištirtų kompozicinių medžiagų stipris buvo mažas, todėl jų naudojimo sritis yra labai siaura. Tokių kompozicinių medžiagų naudojimo sritis reikia išplėsti, o tam būtina gerinti paties kompozito eksploatacines savybes.

Šiame darbe abiejų atliekų naudojimas lengviesiems cementiniams kompozitams kurti siejamas ne tik su atliekų gyvavimo ciklo užbaigimu, bet ir su kompozito savybių gerinimu, t. y. keičiant užpildų tarpusavio santykį gauti skirtingų savybių kompozitus, taip praplečiant jų naudojimo galimybes (pvz., mažaaukščių pastatų išorinėse ir vidinėse atitvarose, pakeičiant energijai imlias lengvasias medžiagas). Sukurto kompozito eksploatacinės savybės yra analogiškos arba geresnės, nei aktytojo betono gaminių savybės. Šiam tikslui planuojama panaudoti, kompozito struktūrą modifikuojančius priedus, taip pat ir nano dydžio.

Tyrimų objektas

Darbo tyrimų objektas – cementinis kompozitas, susidedantis iš mišrių atliekų užpildo, cemento akmens, modifikuoto daugiasieniais anglies nano vamzdeliais (MWCNTs), plastifikuojančių betono įmaišų, orą įtraukiančios įmaišos (OIP) ir metakaolino priedo.

Darbo tikslas

Disertacijos tikslas – sukurti cementinį kompozitą su polistireninio putplasčio technologinėmis atliekomis, naudojant chemines betono įmaišas bei daugiasienius anglies nano vamzdelius.

Darbo uždaviniai

Darbo tikslui pasiekti darbe reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Nustatyti daugiasienių anglies nano vamzdelių priedo kiekio poveikį cemento akmens struktūrai bei mechaninėms savybėms ir, remiantis gautais rezultatais, parinkti geriausias mechanines savybes ir struktūrą užtikrinantį daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekį.
2. Ištirti daugiasienių anglies nano vamzdelių ir skirtingų cheminių betono įmaišų poveikį, cemento tešlų reologinėms savybėms, cemento hidratacijai, sukietėjusio cemento akmens fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei struktūrai ir parinkti geriausias mechanines savybes ir struktūrą užtikrinančias chemines betono įmaišas.
3. Ištirti orą įtraukiančios įmaišos ir daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikį cemento akmens fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei struktūrai. Išsiaiškinti cementinę matricą modifikuojančių priedų veikimo cemento tešloje ypatumus.
4. Sukurti cementinį kompozitą iš modifikuotos daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir cheminėmis betono įmaišomis cementinės matricos su lengvaisiais trupinto ir frezuoto polistireninio putplasčio atliekų užpildais, ir patikrinti sukurto kompozito atitikimą eksploatacinių savybių reikalavimams.

Tyrimų metodika

Daugiasienių anglies nano vamzdelių, cheminių betono įmaišų tirpalų ir cemento tešlų tyrimams buvo taikyti konduktometrijos, pH, dinaminės klampos, rišimosi trukmės bei ultragarsinės analizės metodai. Cemento tešlos egzoterminio efekto temperatūros matavimai atlikti pagal „Alcoa“ firmos sukurtą metodiką. Cemento akmens struktūros tyrimams buvo taikyti skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM), rentgenografinės, terminės analizės, porometrijos ir ultragarsinės analizės metodai. Cemento akmens bei lengvojo kompozito fizikinės ir mechaninės savybės buvo tiriamos standartiniais tyrimų metodais, taikomais tankiui, lenkimo stipriui, gniuždymo stipriui, šilumos laidumo koeficientui, kapiliarinei vandens sugerčiai, ilgalaikiai vandens sugerčiai, pralaidumui vandens garams ir džiūstamajam traukumui nustatyti. Vertinant eksperimentų duomenis, buvo taikomi loginės analizės ir sintezės metodai. Gautų eksperimentinių tyrimų duomenų analizė atlikta taikant matematinius statistinius metodus, kurių metu įvertinti gautų verčių nuokrypiai.

Darbo mokslinis naujumas

Rengiant disertaciją buvo gauti šie medžiagų inžinerijos mokslui nauji rezultatai:

1. Nustatytas cemento akmens gniuždymo stiprį labiausiai didinantis (0,005 % nuo cemento masės) daugiasienių anglies nano vamzdelių priedo kiekis. Nustatytas daugiasienių anglies nano vamzdelių ir plastifikuojančių betono įmaišų mišinio (poliakrilato ir polikarboksilato) poveikis cemento hidratacijai, naujadarų susidarymo procesui ir cemento akmens struktūros formavimuisi. Gautos naujos žinios leidžia sukurti 25 % didesnio gniuždymo stiprio cemento akmenį, lyginant su cemento akmens be priedo gniuždymo stipriu.
2. Nustatyta, kad dėl daugiasienių anglies nano vamzdelių, plastifikuojančių betono įmaišų (poliakrilato ir polikarboksilato) mišinio ir orą įtraukiančios įmaišos sąveikos cemento tešloje pasikeičia cemento akmens poringoji struktūra, didėja gniuždymo stipris ir mažėja tankis. Gautos naujos žinios leidžia sukurti mažesnio tankio lengvąjį kompozitą neprarandant jo stiprumo savybių.
3. Nustatyta, kad dėl daugiasienių anglies nano vamzdelių sąveikos su plastifikuojančių betono įmaišų (poliakrilato ir polikarboksilato) mišiniu, ir orą įtraukiančia įmaiša kompozito su polistireninio putplasčio atliekų užpildų tankis mažėja, o gniuždymo stipris didėja. Kompozituose su daugiasienių anglies nano vamzdelių priedu (0,005 % nuo cemento kiekio), gautos tankio reikšmės yra nuo 7 iki 21 % mažesnės, o stiprio reikšmės nuo 3 iki 33 % aukštesnės nei analogiškuose kompozituose be daugiasienių anglies nano vamzdelių priedo.
4. Trupinto ir frezuoto polistireninio putplasčio santykis 2/2 kompozito sudėtyje su daugiasienių anglies nano vamzdelių priedu leidžia pasiekti analogiškas arba geresnes nei akytojo betono fizikines ir mechanines savybes, kai kompozito tankis siekia 420 kg/m^3 , o gniuždymo stipris 3,2 MPa.
5. Gautos naujos žinios apie teigiamą daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikį kompozitų su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukiančia įmaiša fizikinėms ir mechaninėms savybėms leidžia projektuoti ne tik lengvuosius, bet ir labai lengvus cementinius kompozitus su pagerintomis eksploatacinėmis savybėmis.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Lengvojo kompozito gamyboje naudojant trupinto polistireninio putplasčio ir frezuoto polistireninio putplasčio atliekas, sprendžiama didžiulio šių atliekų kiekio pakartotinio naudojimo problema pagal žiedinės ekonomikos principus.

Abiejų atliekų naudojimas lengviesiems cementiniams kompozitams kurti siejamas ne tik su atliekų gyvavimo ciklo užbaigimu, bet ir su naujų mažiau energijai imlių statybinių kompozitų kūrimu, jų savybių gerinimu bei sukurtų kompozitų naudojimo galimybių praplėtimo statybų procesuose, keičiant tradicines energijai imlias lengvasias (pvz., keramzito pagrindu arba autoklavinio akytojo betono) statybines medžiagas. Sukurto kompozito eksploatacinės savybės yra analogiškos arba geresnės, nei akytojo betono gaminių, todėl sukurtas kompozitas gali būti naudojamas kaip alternatyva autoklaviniam akytajam betonui.

Lengvasis kompozitas gali būti naudojamas mažaaukščių pastatų išorinėse ir vidinėse atitvarose kaip laikančio karkaso elementas, suteikiantis papildomą apšildymą.

Šio lengvojo kompozito savybes galima lengvai reguliuoti gamybos metu. Taip sudaroma unikali galimybė lauko atitvaras projektuoti iš vientisos medžiagos, kai didesnę gniuždymo stiprį turintys dirbiniai naudojami kartu su žemesniu stiprumo verčių, bet geresnes šilumos izoliacijos savybes turinčiais elementais.

Ginamieji teiginiai

1. Kartu su poliakrilato ir polikarboksilato plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu daugiasienių anglies nano vamzdelių priedo kiekis (0,005 % nuo cemento masės) didina hidratacijos produktų kiekį ir leidžia pasiekti 25 % didesnę cemento akmens gniuždymo stiprį.
2. Daugiasienių anglies nano vamzdelių priedas kartu su poliakrilatų ir polikarboksilatų plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu bei orą įtraukiančia įmaiša, keičia cemento akmens struktūrą, pasižymi armuojančiu poveikiu cemento akmeniui, taip didindamas cemento akmens mechanines savybes, padidėjus atviram medžiagos poringumui.
3. Daugiasienių anglies nano vamzdelių priedas leidžia pasiekti aukštesnį gniuždymo stiprį ir mažesnę tankio vertę kompozituose su trupinto ir frezuoto polistireninio putplasčio atliekų užpildais, lyginant su analogiškais kompozitais be daugiasienių anglies nano vamzdelių priedo. Sukurto kompozito eksploatacinės savybės yra analogiškos arba geresnės negu autoklavinio akytojo betono.

Darbo rezultatų apibavimas

Disertacijos tema paskelbti septyni straipsniai: trys *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės leidiniuose, turinčiuose citavimo rodiklį (Leonavičius et al., 2018, 2019c, 2020), vienas *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės „Conference Proceedings“ leidiniuose (Leonavičius et al., 2017), du kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose (Leonavičius et al., 2019a, 2019d), vienas kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose (Leonavičius et al., 2019b).

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo pristatyti paskelbti penkiose mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje:

- Tarptautinėje konferencijoje “Modern Materials and Manufacturing 2019” (MMM 2019) 2019 m., Taline;
- Tarptautinėje konferencijoje “Innovative Materials, Structures and Technologies 2019” (IMST 2019) 2019 m. Rygoje;
- Tarptautinėje konferencijoje “13rd International Conference “Modern Building Materials, Structures and Techniques” (MBMST 2019) 2019 m. Vilniuje;
- Tarptautinėje konferencijoje “Innovative Materials, Structures and Technologies 2017” (IMST 2017) 2017 m. Rygoje;
- 23-joje jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“ 2016 m. Vilniuje.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai ir bendrosios išvados. Taip pat yra trys priedai.

Darbo apimtis – 151 puslapis, neskaitant priedų, tekste panaudotos 3 numeruotos formulės, 67 paveikslai ir 14 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudoti 196 literatūros šaltiniai.

Kompozitų su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais, cheminėmis betono įmaišomis ir polistireninio putplasčio atliekomis tyrimų apžvalga

Šiame skyriuje aptariama bendra informacija apie MWCNTs dispergavimą, MWCNTs įtaką cemento tešlos ir suketėjusio akmens fizikinėms ir mechaninėms savybėms, plastifikuojančių betono įmaišų klasifikaciją ir poveikį cemento hidratacijai, MWCNTs sąveiką su plastifikuojančiomis betono įmaišomis ir OIP cemento tešlose. Taip pat išnagrinėti jau atlikti kompozicinių medžiagų su polistireninio putplasčio (PP) atliekomis tyrimai.

Skyriaus tematika paskelbti septyni autoriaus straipsniai (Leonavičius et al., 2017, 2018, 2019a, 2019b, 2019c, 2019d, 2020).

1.1. Anglies nanovamzdelių tipai ir charakteristikos

Anglies nanovamzdeliai yra tam tikra anglies forma. Anglies nanovamzdeliai pirmą kartą buvo atrasti 1952 m. Rusijoje, tačiau pramonėje jie nebuvo naudojami iki 1991 m., kol Japonijos Fundamentinių tyrimų laboratorijoje NEC buvo iš naujo atrasti kaip šaltinis fulereno (vien iš anglies atomų susidedanti molekulė) sintezės produktas (Iijima, 1991). Sukurta daugybė būdų, kaip susukti grafito plokštelę vamzdeliui gauti. Ogal gavimo būdus jie skirstomi į formas: zigzago, chiralinės (asimetrinės) ir krėslo (Esawi & Farag, 2007). Anglies nanovamzdeliai sudaryti iš vieno vienasienio (angl. *single-walled*) anglies atomų sluoksnio (1.1 pav. a) arba iš kelių vienas kitame esančių vienasienių sluoksnių, jau vadinamų daugiasieniais anglies nanovamzdeliais (1.1 pav. b). MWCNTs skersmuo gali būti iki 100 nm.

1.1 pav. Anglies nanovamzdelio vaizdas: a) vienasienio; b) daugiasienio (Bordere et al., 2011)

Fig. 1.1. Carbon nanotube: a) single walled; b) multi-wall (Bordere et al., 2011)

Vienasienių nanovamzdelių skersmuo yra 1–10 nm, daugiasienių (MWCNTs) – 5–100 nm, nes jų struktūrą sudaro daugybė koncentrinų cilindrų, sukibusių dėl van der Waalso jėgų (He et al., 2005). MWCNTs paviršiaus plotas dažniausiai yra nuo 100 000 iki 700 000 m²/kg (Peigney et al., 2001). MWCNTs paprastai išlaiko tarpus tarp apvaskalų, artimus grafito tarp sluoksnių 0,335 nm atstumams (Lavin, et al., 2002).

Vienasieniai nanovamzdeliai yra mažiau veiksmingi nei MWCNTs. Daugiasluoksnė MWCNTs struktūra yra tvirtesnė nei vienasienių, ypač gniuždant. Kitas MWCNTs pranašumas, palyginti su vienasieniais, yra tas, kad didelio masto sintezę galima lengvai pasiekti atlikus kelis cheminio garų nusodinimo metodo patobulinimus (Bandow et al., 2002). Verta paminėti, kad MWCNTs yra pigesni ir lengviau prieinami nei vienasieniai. MWCNTs yra laikoma viena iš perspektyviausių XXI a. medžiagų, kurias naudojant kuriamos naujos, cemento pagrindu

pagamintos, struktūriškai vientisos medžiagos (Harrison & Atala, 2007; Liu et al., 2005; Mollah et al., 2000).

1.2 pav. Disperguotų anglies nanovamzdelių skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos vaizdas (didinimas $\times 30000$) (Bordere et al., 2011)

Fig. 1.2. Scanning electron microscopy view of dispersed carbon nanotubes (magnification – $\times 30000$) (Bordere et al., 2011)

Tyrėjus sudomino aukštos MWCNTs gniuždymo ir tempimo stiprio, šiluminės bei unikalios elektrinės ir cheminės savybės (Ajayan, 1999; Cwirzen et al., 2009; Li et al., 2005; Liu et al., 2005; Srivastava et al., 2003; Yakovlev et al., 2006). Cementinių medžiagų savybėms įtakos taip pat turi MWCNTs gamybos metodai ir formos (granulės (1.2 pav.), tirpalai ar milteliai).

Norint MWCNTs naudoti cementinėse medžiagose, labai svarbu, kad MWCNTs tolygiai pasiskirstytų vandeniniame tirpale ir cemento tešloje. Tačiau MWCNTs yra hidrofobiniai ir jų pasiskirstymui turi būti naudojamos plastifikuojančios betono įmaišos, kurios paprastai naudojamos cementinėse medžiagose, bei kitos paviršiaus aktyviosios medžiagos (PAM) (Collins et al., 2012; Parveen et al., 2015; Yu et al., 2007; Zou et al., 2015).

1.2. Naudojamos plastifikuojančios betono įmaišos, jų klasifikacija ir sąveika su cementu

Šiandieninių cementinių kompozicinių medžiagų kūrimas neįsivaizduojamas be įvairių cheminių įmaišų, tokių kaip plastifikuojančios betono įmaišos (SP), kurios, nekeičiant mišinio konsistencijos, leidžia gerokai sumažinti vandens kiekį betone, arba, nemažindamos vandens, ženkliai padidina betono slankumą arba paveikia abu rezultatus vienu metu. SP apibendrintai vadinamos reologijos modifikatoriais, dažniausiai vandenyje turi neigiamąjį krūvį, anijoninių ryšių ir dėl šių savo cha-

rakteristikų gerina betono sklidumą. Kai kurios SP taip pat turi didelę įtaką cemento hidratacijai, betono tankiui ir poringumui bei stiprumo charakteristikoms. Cementinėse medžiagose SP ima veikti rišimosi metu arba kietėjant (Houst et al., 2008; Kashcheev et al., 2011; Mangane et al., 2018a; Simon et al., 2011; Yang et al., 2018; Ушапов-Маршак, 2005).

Dabartiniu metu naudojamos SP yra organinės medžiagos, kurios pagal cheminę sudėtį gali būti skirstomos į šias grupes:

- modifikuoti lignosulfonatai (LS), turintys ribotą vandens kiekio mažinimo gebą – apie 8–10 %, naudojami mišinių klijumui pagerinti;
- sulfoninti naftalenformaldehydai (PNS), turintys gebą sumažinti vandens kiekį iki 30 %;
- polimelamino sulfonatai (PMS), gebantys sumažinti vandens kiekį iki 20–30 %;
- sintetiniai polimerai, tokie kaip polikarboksilatai (PCE) ir akrilo kopolimerai (PCE–PA), turi universalią cheminę struktūrą ir gali sumažinti vandens kiekį iki 40 % (Björnström & Chandra, 2003; Kovler & Roussel, 2011; Wang et al., 2018a; Ушапов-Маршак, 2005).

PCE turi į šukas panašią struktūrą. Paprastai pagrindinį molekulės kamieną sudaro poli(akrilo rūgštis--akrilo esteriu) grandis, o šonines grandines sudaro polietileno oksidas (PEO) (Tian et al., 2019). Pagrindiniai veiksniai, lemiantys PCE eksploatacines savybes, pateikti 1.3 paveiksle (Marchon et al., 2016; Wang et al., 2018b):

- pagrindinės molekulės kamieno ilgis;
- pagrindinės molekulės (kamieno) cheminė prigimtis (akrilo, metakrilo, maleino ir kt.);
- šoninių grandinių ilgis;
- šoninių grandinių cheminė prigimtis (PEG, polipropileno oksidas, ir kt.);
- šoninių grandinių pasiskirstymas išilgai kamieno (atsitiktinis, laipsniškas);
- anijoninis krūvio tankis;
- ryšys tarp kamieno funkcinų grupių ir šoninės grandies funkcinų grupių (esteris, eteris, amidas ir t. t.).

SP veikimas grindžiamas vandens ir disperguotų cemento dalelių sistemos tarpusavio traukos bei atstūmimo jėgų tarp dalelių pakeitimu. Šis mechanizmas iki galo nėra išaiškintas. Skirtingai nuo naudojamų SP, minimi elektrostatiniai, steriniai (erdviniai), entropiniai ir kapiliariniai efektai arba jų deriniai (Plank et al., 2009; Wang et al., 2018a). Įprastos SP, tokios kaip PNS, PMS arba LS pagrindu yra anijoninės paviršiaus aktyviosios medžiagos, tačiau jų molekulinė masė (atitinkamai 6028, 2851 ir 1269 g/mol) yra gerokai mažesnė nei PCE (12 000–8000 g/mol) (Marchon et al., 2016)) ir jos neturi ilgų šoninių grandinių.

SP veikimo principas – užkirsti kelią smulkių cemento dalelių aglomeravimui, t. y. flokuliacijai. Cemento malimas suteikia dalelėms paviršiaus krūvius. Šie krūviai lokalizuojami skirtinguose taškuose, todėl dalelė kartu gali turėti teigiamuosius ir neigiamuosius krūvius. Skirtingose dalelėse esantys priešingi ženklų krūviai sukelia dalelių agregaciją (dėl didelių Van der Waalso traukos jėgų), atstumas tarp dalelių siekia 5–7 nm, (Cheung et al., 2011) ir sudaro flokuliato masę. SP, tokie kaip PMS ir PNS, susideda iš ilgų grandinių organinių molekulių, turinčių keletą anijoninių polinių grupių [sulfoninės ($-\text{SO}_3\text{H}$) ir hidroksilo ($-\text{OH}$)] angliavandenilių grandinėje. Kai jie pridedami prie cemento–vandens sistemos, poliarinė grandinė adsorbuojama cemento dalelių paviršiuje, sukuriant neigiamąjį krūvį, kuris lemia elektrostatinį atstūmimą tarp dalelių ir stabilizuoja jų dispersiją. Be to, neigiamasis krūvis sudaro orientuotų vandens molekulių apvalkalą aplink kiekvieną dalelę. Taip atskiriant daleles, išlaisvinamas vanduo, dėl to mažėja klampa ir didėja dalelių judrumas.

PCE ir PCE–PA pagrindu sukurtos plastifikuojančios betono įmaišos naudojamos dėl polimerų adsorbcijos ant cemento dalelės paviršiaus. PCE ir PCE–PA dėl elektrostatinio krūvio bei erdvinės (sterinės) stūmos jėgos disperguoja krūvį turinčias cemento daleles ir sudaro kliūtis dalelėms sąveikauti (Burgos-Montes et al., 2012; Huynh et al., 2006; Ouattara et al., 2017). Daugumos tyrėjų nuomone (Kim et al., 2018; Wang et al., 2018a; Winnefeld et al., 2007), sterinės (erdvinės) stūmos jėgos atlieka pagrindinį vaidmenį disperguojant cemento daleles ir išlaisvinant sulaikytą aglomeratuose vandenį.

SP poveikis šių cementinių medžiagų reologinėms savybėms yra susijęs su polimero kiekiu, adsorbuotu ant cemento dalelių paviršiaus (Wang et al., 2018a). Kai PCE įmaišomi į cemento tešlą, šarminėje terpėje vyksta vandenilio atskėlimas nuo karboksilo grupių, dėl to šoninės PCE molekulių grandys virsta neigiamai įkrautos ir šios karboksilo grupės adsorbuojamos cemento dalelių paviršiuje. Šoninės grandinės neleidžia dalelėms priartėti viena prie kitos, neigiamai įkrautos cemento dalelės atstumia viena kitą. Skirtingų tipų šoninių grandinių schemos pateiktos 1.3 paveiksle (Wang et al., 2018b). Šoninių grandinių ilgis, tankis ir išsidėstymas ant kamieno gali skirtis. Dispersinis efektas priklauso nuo karboksilo (karboksirūgšties grupės) grupių skaičiaus; didesnis karboksilo grupių skaičius pagrindinėje grandinėje palengvina greitą adsorbciją (Aiad et al., 2018; Chen, 2013). PCE sintezės metu šoninėms grandinėms paprastai naudojamas PEG arba PEO (polietileno oksidas), kurio molinė masė gali kisti nuo 750 iki 5000 g/mol. Skirtingos molinės masės ir ilgio šoninės PEG grandys gali būti įterpiamos į tą patį polimerą sintezės metu, taip reguliuojant ir balansuojant krūvio tankį. PEG šoninės grandinės suteikia PCE aukštą hidrofilumą. Sintezuotų PCE hidrofilinį pobūdį galima sumažinti naudojant vietoj PEG polipropileno oksido (PPO) šoninės grandines, kurias polimerizuojant sukuriamos mišrios šoninės grandinės, jų tirpumas vandenyje skirtingas. PCE struktūroje PPO šoninės grandinės sumažina

įtraukto oro kiekį. Praktiškai tai reiškia, kad, esant labai mažam V/C santykiui, PCE polimerai su ilgomis šoninėmis grandinėmis ir dideliu karboksilinių grupių / esterio (C/E) santykiu gali efektyviau neutralizuoti traukos jėgas tarp dalelių nei polimerai, kurių C/E santykis yra mažas ir polimero struktūroje vyrauja trumpos šoninės grandinės (Björnström & Chandra, 2003; Wang et al., 2018a). Taip pat nustatyta, kad PCE krūvio charakteristikos daugiausia lemia jų adsorbcijos elgseną ir lėtinantį poveikį cemento tešlos rišimuisi tokia tvarka: $\text{COO}^- > \text{SO}_3^- > \text{N}^+$. Taigi kuo trumpesnė pagrindinė grandinė ir kuo ilgesnės ir gausesnės šoninės grandinės, tuo didesnis ir ilgalaikiškesnis yra tešlos tinkamumo laikas.

Dispersinis poveikis priklauso nuo karboksilo grupių skaičiaus; aukštesnės karboksilo grupės pagrindinėje jungčių grandinėje palengvina greitą adsorbciją (Mangane et al., 2018b).

1.3 pav. Plastifikuojančių betono įmaišų skirtingų tipų šoninių grandinių schemas: a) didelio tankio trumpos grandinės; b) didelio tankio vidutinio ilgio grandinės; c) mažo tankio ilgos grandinės; d) mažo tankio vidutinio ilgio grandinės (Wang et al., 2018b)

Fig. 1.3. Schematic drawing of plasticizers different side chains: a) high density short chains; b) high density medium-length chains; c) low density long chains; d) low density medium-length chains (Wang et al., 2018b)

Modifikuojant PCE ir keičiant didelį kiekį karboksilo grupių kitomis (pvz., PEG arba PPO) galima pasiekti dar mažesnę cemento tešlos klampą, nes polimeras geriau adsorbuojasi cemento dalelių paviršiuje, kartu minimaliai pailgindamas rišimosi trukmę (Hamada et al., 2009). Apibendrinant daroma išvada, kad kuo trumpesnės pagrindinės grandinės funkcinė grupių ilgis, tuo geresnis poveikis cemento tešlos sklidumui. Betono, pagaminto naudojant tokį modifikuotą PCE, pradinis mechaninis stipris didėja labai lėtai. To priežastis yra gausus cemento paviršiuje adsorbuotų PCE molekulių skaičius, lėtinantis cemento hidrataciją. Tačiau po kelių parų mechaninis stipris pasiekia įprastinę tokiam betonui vertę.

Daugelis faktorių (cemento tipas, smulkumas, priemaišų kiekis) gali paveikti SP absorbciją cemento dalelių paviršiuje. PCE yra jautrus ir mažai efektyvus sudėtyse su molio mineralais. Jeigu betono sudėtyje yra molio mineralų, PCE su

ilgomis šoninėmis grandimis absorbuojasi ant molio mineralų paviršiaus, todėl labai išauga PC dozavimas betono sudėtyje, o rišimasis vyksta lėčiau (Ng & Justnes, 2015). LS ir kiti tradiciniai SP nėra jautrūs molio mineralams. Pavyzdžiui, tyrime (Burgos-Montes et al., 2012) tradiciniai SP buvo palyginti su PCE plastifikuojančiomis betono įmaišomis ir nustatyta, kad LS, PNS ir PMS adsorbcija CEM I tipo cemento dalelių paviršiuje buvo didesnė nei PCE. Adsorbcija buvo susijusi su krūvio tankiu ir adsorbuotų molekulių konfigūracija. Tradicinės SP, tokios kaip LS, PNS ir PMS, turėjo 16–20 kartų didesnes adsorbcijos vertes nei PCE plastifikuojanti betono įmaiša CEM I tipo cementams. Intensyviausiai ant cemento paviršiaus adsorbavosi LS, pasižymintis didžiausiu $R-SO^{-3}$ grupių skaičiumi, kurios paprastai yra LS sudėtyje. Palyginti greitas cemento teslos tinkamumo praradimas, esant LS, gali būti susijęs su jonų kiekio padidėjimu (joninio stiprio padidėjimu) vandens terpėje, dėl kurio didėja adsorbuotų polioelektrolitų sluoksnių suspaudimas ir silpnėja elektrostatinės stūmos jėgos. Dėl šios priežasties Van der Waalso traukos jėgos vėl sukelia cemento dalelių flokuliaciją (Robert et al., 2018). Be to (Mangane et al., 2018b), SP pridėjimas uždelsia cemento hidrataciją priklausomai nuo jų tipo. Labiausiai tai pasireiškia LS ir PNS atveju, PMS ir PCE atveju šis uždelimas buvo mažiau išreikštas.

Akriolo pagrindo (PCE–PA) kopolimeruose kamieno monomerų vienetas yra akriolo rūgštis, o jungtis tarp šių vienetų ir šoninių grandinių yra esterinė arba amidinė (Chen, 2015; Marchon et al., 2016). Poliakrilatų veikimo principas – elektrostatinis dispergavimas (stiprus cemento dalelių ξ potencialo perstūmimas į neigiamą sritį). PCE–PA molekulės absorbuojasi aplink cemento daleles – metaakrilato molekulės susiformuoja linijinėse molekulėse (~8–9 nm), todėl tarp cemento dalelių išnyksta flokuliacijos efektas. Teigiama, kad PCE–PA pasižymi didesniu krūvio tankiu ir geresne geba adsorbuotis ant cemento dalelių paviršiaus nei PCE. Jeigu PCE–PA šoninės grandinės yra labai ilgos, krūvio tankis mažėja. Jiao et al. (2017) nustatė, kad PCE–PA efektyviausiai gerina cemento teslos reologines savybes, lyginant su LS, PMS ir modifikuotais PNS.

1.2.1. Plastifikuojančių betono įmaišų poveikis cemento hidratacijai

Skirtingi SP pasižymi skirtingais adsorbcijos ir lėtinimo efektais, o tai glaudžiai koreliuoja su jų specifine molekuline struktūra (Bishop & Barron, 2006; Feng et al., 2018; Kong et al., 2016; Li et al., 2017; Meier et al., 2017; Plank & Hirsch, 2007; Ridi et al., 2012; Zhang et al., 2015).

Visi SP pailgina cemento hidratacijos indukcinį periodą ir slopina hidratacijos reakciją. Tai susiję su didesniais polimerų adsorbcijos greičiais aluminato fazėje nei alito fazėje (Liu et al., 2013; Zingg et al., 2008, 2009). Tradicinės SP cemento tesloje gali uždelsti ir modifikuoti hidratų, ypač portlandito užuomazgų

atsiradimą ir augimą, adsorbuojantis ant hidratų paviršiaus. Todėl įprastinės kristalų augimo kryptys gali būti blokuojamos (Bishop & Barron, 2006). Jei slopinamas portlandito susidarymas, C_3S toliau nebetirpsta, nes tirpalo prisotinimo laipsnis nesikeičia, o tai neleidžia toliau susidaryti CSH, dėl ko indukcijos laikotarpis pailgėja (Marchon et al., 2016).

Visų SP poveikis pagrįstas jų adsorbcija ant teigiamai įkrautų cemento dalelių, daugiausia ant etringito (AFt fazė) ir monosulfato per SP jonines grupes (pvz., sulfonatą arba karboksilatą) (Ferrari et al., 2012; Ng & Plank, 2012; Plank et al., 2009, 2010). Kaip žinoma, sulfato jonai (kaip specifinis cemento priedas) pirmiausia reaguoja su aliuminatinė faze ant cemento dalelių paviršiaus. Daugelio SP veikimo efektyvumas cemento tešloje priklauso nuo tirpių cemento sulfatų ir aktyvių aliuminatinų fazių pusiausvyros, nes, susidarant mineralinėms fazėms, organinių junginių adsorbcija riboja vandens patekimą prie cemento dalelių paviršiaus.

Taip pat nustatyta, kad LS arba kitos sulfonintos SP (pvz., PNS, PMS) nuo pat hidratacijos proceso pradžios labiau sąveikauja su aliuminatinėmis fazėmis. Be to, labai svarbu pabrėžti, kad LS arba kitos sulfonintos SP nestabdo etringito susidarymo. Pavyzdžiui, tyrime (Burgos-Montes et al., 2012), lyginant tradicinių SP (LS, PMS ir PNS) ir PCE poveikį CEMI tipo cemento hidratacijos produktams, buvo nustatyta, kad etringitas pastebimai daugiau adsorbuoja ant savo paviršiaus LS, PMS ir PNS, nei PCE. Adsorbuotas jų kiekis etringite buvo apytiksliai 20 % didesnis nei PCE. Sulfatų perteklius gali sumažinti PCE veiksmingumą, nes susidaranti AFt fazė adsorbuojasi ant cemento paviršiaus ir trukdo PCE patekti prie cemento dalelės. LS ir kitos SP taip pat yra veikiamos sulfato jonų kiekio, tačiau ši įtaka gerokai mažesnė. Tyrėjai (Bishop & Barron, 2006) atkreipė dėmesį į tai, kad cemento tešlos tinkamumo praradimas naudojant LS įvyksta dėl spartėjančio etringito susidarymo. LS pasižymi didžiausiu R-SO-3 grupių kiekiu, tiesiogiai dalyvaujančiu adsorbcijoje. Palyginti greitas cemento tešlos su LS tinkamumo praradimas gali būti susijęs su joninio stiprio padidėjimu. Dėl šio efekto adsorbuoti polielektrolito sluoksniai suspaudžiami, elektrostatinis atstūmimo efektas silpnėja ir vėl vyksta cemento dalelių flokuliacija.

PCE aktyviai dalyvauja hidratacijos procese, yra aktyvūs hidratacijos proceso modifikatoriai, veikiantys ne tik hidratacijos trukmę, bet ir hidratacijos produktų susidarymą, t. y. turintys įtakos stiprumo savybėms, struktūrai ir ilgaamžiškumui (Bishop & Barron, 2006; Meier et al., 2017; Plank & Hirsch, 2007; Ridi et al., 2012; Zhang et al., 2015). Tyrėjai pastebėjo, kad ankstyvosios cemento hidratacijos metu indukcinis laikotarpis bus tuo ilgesnis, kuo mažesnio ilgio šoninės grandinės ir didesnis karboksilato ir PEO grupių santykis yra pagrindinėje (kamieninėje) PCE grandinėje (Cheung et al., 2011; Marchon et al., 2018). Galimi tokie hidratacijos mechanizmai: 1) dėl polimerų adsorbcijos cemento paviršiuje sumažėja vandens ir Ca^{2+} jonų difuzija; 2) darinių susidarymas porų tirpale tarp Ca^{2+}

jonų ir PCE; 3) hidratuotų fazių augimo kinetikos ir morfologijos pokyčiai, kuriuos sukelia PCE adsorbcija cemento dalelių paviršiuje.

Įrodyta, kad anijoniniai polimerai, tokie kaip PCE, tirpina silikatus, aluminatus, sudaro kompleksus, jungiasi su cemento hidroksidais į sluoksniuotus dvigubus hidroksidus, kurie paskui sudaro mineralines fazes (Chen et al., 2019; Ng & Justnes, 2016; Ng et al., 2013; Plank et al., 2010). Šios mineralinės fazės kiekis yra proporcingas PCE krūvio tankiui ir atvirkščiai proporcingas PCE molekulinei masei.

Buvo nustatyta, kad visų tipų PCE yra labiau adsorbuoti aluminato fazėje nei alito fazėje. Hidratacijos metu etringitas sugeba adsorbuoti 2–4 kartus daugiau neigiamai įkrauto PCE nei monosulfatas arba CSH (Meier et al., 2017; Plank & Hirsch, 2007). Svarbu pažymėti, kad PCE daugiausia sulėtina alito tirpimą (Plank et al., 2009).

Polimerai, turintys didesnę molekulinę masę, mažesnę šoninių grandinių tankį ir trumpesnes šonines grandines, ant cemento dalelių adsorbuojasi stipriau nei polimerai su mažesniu krūvio tankiu (Zhang et al., 2015). Šis atradimas koreliuoja su reologiniais parametrais. Tyrėjai įrodė, kad sumažėjęs šoninių grandinių tankis padidina cemento skiedinio tinkamumą (padidėja skiedinio sklidimo skersmuo, sumažėja cemento tešlos klampa, sumažėja ribiniai šlyties įtempiai) (Guo et al., 2017).

Sanchez, Zhang & Ince (2009) tyrime elektrinio laidumo matavimais buvo nustatyta, kad PCE stabdo C_3S tirpimą cemento tešloje ir elektrinio laidumo didėjimą, bei manoma, kad skatina CSH ir kitų hidratų susidarymą. Hidratuojant C_3S ir susidarant CSH užuomazgoms, tarp Ca^{2+} jonų ir didelio krūvio tankio karboksilato polimerų susidaro kompleksai (Ridi et al., 2012). Įvairūs tyrimai rodo, kad PCE gerina C_3A tirpimą, todėl greičiau susinaudoja sulfatai ir susidaro etringitas (Bishop & Barron, 2006; Meier et al., 2017; Plank & Hirsch, 2007; Ridi et al., 2012). Tačiau yra ir priešinga nuomonė, kad SP adsorbuojasi sulfatų paviršiuje ir lėtina jų tirpimą, tuomet sulfatai netrukdo C_3A tirpimui (Burgos-Montes et al., 2012; Marchon et al., 2016; Meier et al., 2017).

Ibragimov & Fediuk (2019) darbe buvo palygintas skirtingo tipo SP poveikis cemento hidratacijai. Nustatyta, kad naudojant PNS po 1 paros kietinimo cemento bandiniuose etringito kiekis padidėjo 12 %, portlandito – 10 %, alito sumažėjo 16 %, lyginant su kontrolinių bandinių be SP, o naudojant PCE po 1 paros kietinimo etringito kiekis padidėjo 10 %, portlandito – 77 %, o belito sumažėjo 25 %. SP lėtinantį efektą ir dispersinį poveikį, kuris keičia augimo kinetiką ir hidratavimosi fazių morfologiją, autoriai aiškina skirtingu adsorbuoto polimero kiekiu ir cementinių dalelių paviršiaus padengimu SP.

Tačiau mokslininkai (Gelardi & Flatt, 2016; Marchon & Flatt, 2016; Plank et al., 2008) nustatė, kad PCE–PA pagrindinė (kamieninė) grandis, sudaryta tik iš poliakrilato rūgšties monomerų, nedaro įtakos C_3S hidratacijai. Tai bandoma paaiškinti tuo, kad susidaro mažai tirpios poliakrilo rūgšties kalcio druskos, kurios

netrukdo tolesnei cemento hidratacijai. Pagrindinė šio polimero grandis yra mažiau aktyvi nei jo šoninė grandis (Gelardi & Flatt, 2016; Plank et al., 2008). Studijuojant akrilato pagrindu ir metakrilato pagrindu sudarytų PCE poveikį portlandcemenčių su skirtingais šarmų ir trikalcio aluminato kiekiais hidratacijai, buvo nustatyta, kad metakrilato pagrindu pagamintų PCE sukeltas hidratacijos uždelsimas priklauso nuo adsorbuotų polimerų kiekio, o akrilato pagrindu pagamintų PCE sukeltas hidratacijos uždelsimas priklauso nuo polimero, likusio porų tirpale, kiekio. Padaryta išvada, kad metakrilato pagrindu sudaryti PCE skatina pradinį C_3S tirpimą, o neadsorbuoti akrilato pagrindu pagaminti PCE daugiausia skatina CSH susidarymą.

Be to, literatūroje dažnai minima, kad cemento ir parinkto SP sudėtis (dėl pH ar SP koncentracijos) gali nesiderinti. Tuomet cemento tešla greitai praranda tinkamumą arba sumažėja hidratacijos greitis (Burgos-Montes et al., 2012; Marchon & Flatt, 2016; Pourchet et al., 2007; Wang et al., 2018a).

1.2.2. Daugiasienių anglies nano vamzdelių dispergavimas

Norint MWCNTs naudoti cementinėse medžiagose labai svarbu, kad MWCNTs tolygiai pasiskirstytų vandeniniame tirpale. Dažniausiai tai pasiekama fizikiniais ir cheminiais metodais. Nepoliarinės anglies pagrindu pagamintas nanostruktūras sunku disperguoti labai poliariose terpėse, tokiose kaip vanduo, todėl ultragarsinis dispergavimo metodas taikomas dažniausiai. Daugiausia bandymų MWCNTs dispergavimo laipsniui nustatyti buvo atlikta tiriant ultragarso energijos ar ultragarso trukmės įtaką (Konsta-Gdoutos et al., 2010b; Li et al., 2020; Yu et al., 2007).

Tyrėjai atskleidė, kad MWCNTs dispergavimo laipsnis pagerėjo didinant ultragarso dispergavimo galią (Zou et al., 2015), taip pat ir iki tam tikros ribos ilginant laiką (Li & Lin, 2019). Tačiau ultragarso efektyvumas sklandai yra ribotas, per didelė ultragarso galia ir trukmė skatina MWCNTs reaglomeraciją. Todėl tyrėjai ultragarso metodą derino su cheminiu metodu, tokiu būdu optimizuodami MWCNTs dispergavimą. Norint hidrofobinius MWCNTs efektyviau disperguoti vandenyje, naudojamos komerciškai prieinamos PAM, tokios kaip PCE, PA, natrio dodecilbenzeno sulfonatas, „Pluronic F127“, ir „Triton X-100“ (TX10) (Collins et al., 2012; Konsta-Gdoutos et al., 2010b; Parveen et al., 2015; Yu et al., 2007; Zou et al., 2015). „Pluronic F127“ pirmą kartą sėkmingai buvo panaudotas MWCNTs dispergavimui 2015 m. (Parveen et al., 2015). „Pluronic F-127“ cheminę struktūrą sudaro hidrofobinės grandinės (PPO) ir polietileno oksido šoninės grandinės (PEO). PEO grandinės veikia panašiai kaip naudojami PCE cementiniuose kompozituose, o PPO grandinės gali būti absorbuojamos MWCNTs paviršiuje, taip užtikrinant „Pluronic F127“ veiksmingumą. Optimalus „Pluronic F127“

kiekis, užtikrinantis tirpalo dispersiją be aglomeratų buvo 3 % nuo MWCNTs suspensijos kiekio.

Taip pat buvo tirta galimybė formuoti giminingas jungtis tarp MWCNTs ir PAM (cikloheksanolis, fenolis, naftalenas) (Liew et al., 2016). Nustatyta, kad adsorbcija ir jungčių susidarymas priklauso nuo PAM struktūros.

Dėl Van der Waalso traukos jėgų MWCNTs adsorbuoja PAM hidrofobinę dalį ant sienelių šonų arba vamzdelių galuose, kai tirpumą vandenyje ir elektrosstatinį atstūmimą užtikrina hidrofilinė PAM dalis (Collins et al., 2012; Szeleifer & Yerushalmi-Rozen, 2005). Dėl to padidėjo MWCNTs hidrofiliskumas ir pagerėjo MWCNTs dispergavimo efektyvumas. Elektrosstatinio atstūmimo diapazoną ir stiprumą lemia MWCNTs paviršiuje adsorbuotų polimerų tankumas ir polimerų grandinių ilgis (Szeleifer & Yerushalmi-Rozen, 2005). Schemiškai PAM veikimo mechanizmas ant MWCNTs paviršiaus pavaizduotas 1.4 ir 1.5 paveiksluose (Liew et al., 2016).

Siūlomi trys galimi PAM sąveikos su MWCNTs paviršiumi variantai: PAM inkapsuliavimas cilindrinėje micelėje (Matarredona et al., 2003; O'Connell et al., 2001), hemi-micelinė adsorbcija (Richard et al., 2003) ir atsitiktinė adsorbcija (Yurekli et al., 2004). Tačiau kartais cheminės jungtys tarp MWCNTs ir PCE tipo PAM gali būti suformuotos per cheminę įterpimo reakciją po ilgo ultragarsinio dispergavimo (Cui et al., 2017). Taigi PCE tipo PAM, absorbuotos MWCNTs, išlaiko laisvas polines grupes ir teoriškai gali reaguoti su teigiamai įkrautomis cemento dalelėmis. Tačiau Makar & Chan (2009) tyrime konstatuota, kad PCE yra neveiksmingas disperguojant ultragarsu MWCNTs ir neužkerta kelio MWCNTs pakartotiniai aglomeracijai pasibaigus dispergavimui. Tačiau Yu et al. (2007) tyrimas parodė, kad kai MWCNTs koncentracija vandenyje viršija 1,5 %, naudojant ultragarsą ir natrio dodecilbenzeno sulfonatą (SDBS) disperguoti MWCNTs netgi nepavyksta. Bet kiti tyrimai tam prieštarauja.

1.4 pav. Anglies nanovamzdelių pasiskirstymas veikiant paviršiaus aktyvių medžiagų PAM (Liew et al., 2016)

Fig. 1.4. Carbon nanotube bundles distribution after PAM impact (Liew et al., 2016)

1.5 pav. Schema mechanizmų, kuriais paviršiaus aktyvios medžiagos padeda disperguoti daugiasienius anglies nano vamzdelius, vaizdas:

a) daugiasienis anglies nano vamzdelis inkapsuliuotas paviršiaus aktyvios medžiagos micelėje; b) hemi-micelinė adsorbcija; c) atsitiktinė adsorbcija (Liew et al., 2016)

Fig. 1.5. Representations of the mechanisms by which surfactants help to disperse multi-walled carbon nanotubes: a) encapsulated in a cylindrical PAM micelle; b) hemimicellar adsorption; c) random adsorption (Liew et al., 2016)

Skirtingų tipų SP (LS, PNS ir PCE) poveikį MWCNTs dispergavimui tyrę mokslininkai (Kim et al., 2018) nustatė, kad labiausiai vandens tirpale MWCNTs dispergavo PCE. PCE dozavimo poveikis cemento tešlos sklidumui (matuotas pasklidimo skersmuo) parodė, kad optimalus PCE/MWCNTs masės santykis yra 8 (Zou et al., 2015). Tačiau ši nuomonė gali būti nepagrįsta atsižvelgiant į tai, kad pagal kitus tyrimus (Konsta-Gdoutos et al., 2010b) MWCNTs gerokai padidina cemento tešlos klampą.

Cheminis MWCNTs apdorojimas modifikuojant MWCNTs paviršių hidrofilinėmis funkcinėmis grupėmis gali pagerinti MWCNTs dispersijos laipsnį vandiniame tirpale (Eitan et al., 2003; Li & Lin, 2019). Apdorojant stipria rūgštimi vyksta cheminė reakcija ir MWCNTs paviršiuje prijungiamos karboksilato ir hidroksilo grupės. Kaip rodo tyrimas (Mendoza et al., 2013), MWCNTs paviršių modifikacija koncentruotu sieros ir azoto rūgšties mišiniu, kurių masės santykis buvo

3:1, paskatino karboksilato grupių prijungimą ir, lyginant su neapdorotais MWCNTs, labai pagerino MWCNTs dispergavimo efektyvumą (Mendoza et al., 2013).

Apibendrinant galima teigti, kad įvairios PAM skiriasi savo savybėmis, todėl optimalus PAM/MWCNTs santykis kiekvienu atskiru atveju turi būti nustatytas tyrimais. Turint omenyje, kad PAM (išskyrus SP) yra nenaudingos cemento hidratacijos procese ir nėra rekomenduojamos, jų vaidmenį gali atlikti įvairios kitos SP, tokios kaip PCE ir PCE–PA, kurių taikymas turi būti kruopščiai ištirtas.

1.2.3. Daugiasienių anglies nano vamzdelių sąveika su plastifikuojančiomis betono įmaišomis cemento tešlose

Paskutiniaisiais metais PCE pradėti naudoti cementinėse medžiagose su MWCNTs (Collins et al., 2012). Cemento tešloje pagrindinė PCE molekulės grandis orientuota į vandens molekulę, o šoninė grandis yra orientuota link MWCNTs suspensijos aglomeratų. Tokiu būdu MWCNTs aglomeratai yra tarsi sugauti micelės viduje, o nuolatinis tešlos maišymas lemia papildomą MWCNTs dispergavimą (Liebscher, Lange et al., 2017). Esminį vaidmenį čia atlieka PCE molekulės architektūra, taip pat aplinkos parametrai, tokie kaip pH ir temperatūra (Liebscher, Fuge, et al., 2017). Buvo nustatyta, kad PCE su ilgesnėmis pagrindinėmis grandimis disperguoja MWCNTs efektyviau nei PCE su trumpesnėmis pagrindinėmis grandimis. Taip pat nurodoma, kad dispergavimui palankesnė yra šarminė aplinka (Liebscher, Fuge, et al., 2017; Liebscher, Lange, et al., 2017).

MWCNTs dispergavimas su skirtingais SP (LS, PNS ir PCE) (Kim et al., 2018) parodė, kad ant cemento paviršiaus PNS ir LS adsorbuoto sluoksnio storis yra mažesnis kaip 50 Å, tuomet PCE adsorbuoto sluoksnio storis yra maždaug 100 Å, todėl traukos jėgos tarp MWCNTs silpnėja. Beje, Van der Waalso jėgos tarp MWCNTs labai sumažėja, kai atstumas tarp MWCNTs dalelių yra maždaug 2,0–12,0 Å (Arash et al., 2015). Kitame tyrime (Cwirzen & Habermehl-Cwirzen, 2013) PCE–PA buvo panaudotas MWCNTs dispergavimui cemento tešloje. PCE–PA kiekis sudarė 2,1 % masės nuo vandens, reikalingo skirtingiems MWCNTs kiekiams (0,023–0,14 %) disperguoti. Didžiausias cementinių bandinių mechaninių savybių patobulinimas gautas tuomet, kai PCE–PA ir MWCNTs masės santykis neviršija 15.

Liebscher et al. (2020) tyrime buvo ištirtas dviejų skirtingų PCE (šukų tipo kopolimerų, kurie skiriasi savo pagrindinės (kamieninės) grandies ilgiu) poveikis MWCNTs dispergavimui. PCE, pasižymintis ilgesne pagrindine grandine, buvo 3,5 kartus ilgesnis nei PCE su trumpa pagrindine grandine. Buvo nustatyta, kad PCE su ilgesne pagrindine grandine kur kas geriau disperguoja MWCNTs nei PCE su trumpesne pagrindine grandine. Tačiau didžiausias ankstyvasis gniuž-

dymo ir lenkimo stipris buvo nustatytas cementinės matricos bandiniuose, pagamintuose su PCE, kuris prasčiau dispergavo MWCNTs. PCE su trumpesne pagrindine grandine labiau sutankino cementinę matricą, o bandiniai su PCE, pasižyminčia ilgesne pagrindine grandine, turėjo porėtą mikrostruktūrą, rodančią cemento hidratacijos lėtinimą.

Kaip nurodo daugelis tyrėjų, MWCNTs priedas mažina cemento mišinių sklidumą ir tinkamumą (Alatawna et al., 2020; Kostrzanowska-Siedlarz, 2020; Wang et al., 2017). Atlikti tyrimai (Collins et al., 2012; Konsta-Gdoutos, Batis et al., 2017; Konsta-Gdoutos, Danoglidis et al., 2017) rodo, kad cemento tešlų sklidumas priklauso nuo MWCNTs kiekio ir V/C santykio. Didinant MWCNTs kiekį cemento tešloje nuo 0,5 iki 2,0 % (nuo cemento kiekio) ir palaikant cemento tešlos V/C 0,4, 0,5 ir 0,6, sklidumo rezultatai buvo tokie: didinant V/C sklidumas didėjo, tačiau didinant MWCNTs kiekį cemento tešloje sklidumas smarkiai mažėjo. Esant V/C 0,4, sklidumas mažėjo nuo 60 iki 40 mm, esant V/C 0,5, sklidumas mažėjo nuo 80 iki 40 mm, esant V/C 0,6, sklidumas mažėjo nuo 100 iki 60 mm.

Paskutiniu metu cementinių kompozitų su MWCNTs klampai mažinti pradėti naudoti įvairūs PCE tipo SP (Jalal et al., 2019; Nadiv et al., 2016). Cementinių skiedinių su skirtingais V/C santykiais (0,4–0,5), MWCNTs kiekiais (0–0,16 % nuo cemento kiekio) ir PCE (nuo 0,55 iki 1,1 % nuo cemento kiekio) reologiniai tyrimai (Kostrzanowska-Siedlarz, 2020) parodė, kad didžiausią įtaką skiedinio klampai ir paviršiaus įtempiui pirmiausia daro V/C santykis, paskui PCE kiekis, po to V/C ir PCE santykis, o mažiausia įtaką daro MWCNTs kiekis. Didžiausią įtaką plastinei klampai turi V/C santykis.

Cementinių kompozitų su MWCNTs suspensija, PCE ir oro įtraukimą mažinančia įmaiša konsistencijos tyrimai (Parveen et al., 2015) parodė, kad abu priedai smarkiai sumažino MWCNTs neigiamą poveikį cemento tešlos sklidumui.

Skirtingo MWCNTs kiekio (0,1 iki 0,5 % nuo cemento masės) ir PCE poveikis cemento tešlos sklidumui ir sukietėjusių bandinių savybėms buvo ištirtas Vesmawala et al. (2020) darbe. Buvo nustatyta, kad bandinių su PCE priedu sklidumas buvo didesnis nei analogiškų bandinių be PCE priedo. Didėjant MWCNTs kiekiui sudėtyje, gniuždymo stipris taip pat didėjo – po 7 parų stipris augo nuo 36 iki 38 MPa, o po 28 parų kietėjimo – nuo 49,2 iki 62,6 MPa. Bandinių su PCE gniuždymo stipris taip pat didėjo, didėjant MWCNTs kiekiui, po 7 parų kietėjimo stiprio vertės buvo 17 % didesnės (nuo 43,8 iki 45,7 MPa), o po 28 parų kietėjimo – 23 % didesnės (nuo 67,8 iki 80,6 MPa) nei bandinių be PCE. Tyrėjai mano, kad tinkamiausias MWCNTs kiekis sudėtyje yra 0,1 % nuo cemento masės.

1.2.4. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento tešlos hidratacijai

MWCNTs priedas veikia cemento tešlos hidrataciją. MWCNTs kiekio (nuo 0,1 iki 0,5 % nuo cemento masės) poveikio cemento hidratacijai 24 valandų laikotarpiu (Li et al., 2020), tyrimas atskleidė, kad MWCNTs kiekiai (0,2–0,5 %) skatina cemento hidrataciją ir greitina šilumos išsiskyrimą. Tačiau 0,1 % MWCNTs akivaizdžiai sumažino bendrą cementinių kompozitų hidratacijos šilumą. Autoriai mano, kad MWCNTs, turintys didelę paviršiaus energiją, gali padidinti CSH polimerizaciją. Remiantis XRD tyrimais, MWCNTs nedaro poveikio cemento hidratacijos produktų mineralinei sudėčiai, tačiau gali sumažinti kalcio hidroksido kristalų orientacijos indeksą. Mikrostruktūros stebėjimai parodė, kad MWCNTs taip pat gali pakeisti hidratacijos produktų morfologiją ir modifikuoti cementinių kompozitų mikrostruktūrą.

Makar and Chan (2009) tyrime nustatyta, kad MWCNTs cemento tešloje gali pa-accelerinti C_3S hidratacijos reakciją. Kiti autoriai (Amin et al., 2015; Tafesse & Kim, 2019; Torabian Isfahani et al., 2016) teigia, kad MWCNTs gali pailginti cemento tešlos rišimosi pradžios ir pabaigos laiką, tačiau didesnis (1 %) MWCNTs kiekis neturėjo įtakos rišimosi trukmei (Alatawna et al., 2020; Cui et al., 2017; Guan et al., 2020; Li & Lin, 2019; Nadiv et al., 2016). Pirmiau minėti duomenys patvirtina, kad mažesni MWCNTs kiekiai (iki 0,2 %) neabejotinai pagerina cementinių medžiagų hidrataciją ir fizikines savybes, tačiau didesnis MWCNTs kiekio poveikis nepakankamai išaiškintas.

Kai kurie tyrėjai mano, kad MWCNTs skatina cemento hidrataciją ir veikia kaip kristalų užuomazgos (Laukaitis et al., 2012), kiti tyrėjai (Amin et al., 2015) mano, kad MWCNTs neturi didelio poveikio hidratacijos procesui. 1 % (nuo cemento masės) MWCNTs poveikio cemento hidratacijai tyrimai (Cui et al., 2015) parodė, kad per pirmąsias 3 valandas MWCNTs akivaizdžiai nekeičia cemento tešlos hidratacijos proceso eigos. Praėjus trimis valandoms prasideda pirmasis pastebimas šilumos išsiskyrimas, siejamas su C_3S hidratacija ir CSH bei etringito susidarymu. Sukietėjusio cemento akmens mikrostruktūros tyrimai parodė, kad cemento hidratacijos produktai tvirtai prisitvirtina prie MWCNTs paviršiaus, todėl manoma, kad MWCNTs yra tarsi užuomazgos taškai cemento hidratacijos produktams susidaryti. Kitas tyrimas (Xu et al., 2015) taip pat patvirtino, kad MWCNTs kiekio didinimas skatina cemento hidratacijos procesą, CSH susidarymą ir mažina CH kristališkumą. Atlikti tyrimai (Makar & Chan, 2009) parodė, kad MWCNTs gali skatinti C_3S hidratacijos procesą ir veikia kaip užuomazgos jo hidratacijos produktų kristalizacijai. MWCNTs paviršius greitai pasidengia plonu CSH sluoksniu ir taip suformuoja tvirtas sąsajas struktūroje. Taip pat pastebėta, kad MWCNTs turi poveikį C_3A ir C_3S hidratacijos produktų morfologijai. Huang et al. (2018), Yang et al. (2019) tyrimuose buvo nustatyta, kad MWCNTs pavir-

šius adsorbuoja papildomus Ca^{2+} jonus, todėl spartėja CSH gelio ir CH susidarymas. Tyrimais (Cwirzen et al. 2009; Cwirzen & Habermehl-Cwirzen 2013) buvo nustatyta, kad į ruošiamą cemento tešlą pridėjus 0,045–0,15 % MWCNTs (pagal cemento masę), cemento akmens bandinių gniuždymo stipris padidėjo apie 50 %.

1.2.5. Daugiasienių anglies nano vamzdelių sąveika su ora įtraukiančiomis įmaišomis cemento tešlose

Putbetonis pastaraisiais metais labai dažnai naudojamas visame pasaulyje. Putbetonis yra aktyvių betonų rūšis, sudarytas iš cemento, priedų ir OIP. OIP paskirtis – porizuoti cementinę matricą ir užtikrinti smulkių porų susidarymą joje (Chen & Liu, 2010; Nambiar & Ramamurthy, 2006; Nowak-Michta, 2019; Zhang & Liu, 2019). OIP kilmė (pvz., proteinų arba sintetinių pagrindu) dėl savo įtakos putų stabilumui gali smarkiai paveikti bandinių gniuždymo stiprio rezultatus (Chandni & Anand, 2018; Falliano et al., 2018; Gökçe et al., 2019). Oro burbuliukai cemento tešloje iš prigimties yra nepatvarūs. Priklausomai nuo maišymo intensyvumo bei trukmės ir naudojamos įmaišos rūšies, galima sukurti putbetonį su skirtingais porėtumo parametrais. Putbetonio oro tarpų struktūra yra esminė charakteristika, lemianti jo savybes, tokias kaip stipris ir ilgalaikiškumas (Hilal, Thom & Dawson, 2015; Yu et al., 2010).

Statybose naudojamas ypač lengvas (tankis 100–300 kg/m³) putbetonis. Pagrindinis jo trūkumas – labai mažas gniuždymo stipris, dėl kurio jis naudojamas neplačiai, todėl būtina pagerinti tokio lengvo putbetonio gniuždymo stiprį (Zhang & Liu, 2019). Tačiau tai nėra paprastas uždavinys, nes vidutiniškai gniuždymo stiprio kritimas yra 5,5 %, kai mišinyje yra įtraukiama 1 % oro (Nowak-Michta, 2019). Siekiant pagerinti tokio betono gniuždymo stiprį, naudojami įvairūs pluoštai (polipropileno pluoštas, stiklo pluoštai, keramikos pluoštai, MWCNTs) (Chen & Liu, 2010; Nambiar & Ramamurthy, 2006). Tačiau polipropileno ir stiklo pluoštų poveikis putbetoniui yra nedidelis. Autorių (Zhang & Liu, 2019) tyrimai rodo, kad naudojant MWCNTs putbetonyje galima padidinti betono gniuždymo stiprį, nes putbetonio tešloje aktyviau vyksta C_3S hidratacija, o MWCNTs labai glaudžiai sukimba su CSH ir užtikrina jų augimą. Tinkamas MWCNTs dispergavimas užtikrina geresnę oro tuštumų struktūrą putbetonyje. Pavyzdžiui, Zhang and Liu (2019) darbe, kuriant didesnio stiprumo, ypač lengvą putbetonį, buvo naudojamos labai trumpos MWCNTs (skersmuo – 10–30 nm, ilgis – 5–15 μm), kurių kiekis svyravo nuo (0,05 iki 0,35 % nuo cemento masės), o dispergavimui buvo parinktas $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Šių autorių atlikti tyrimai parodė, kad MWCNTs labai prisideda prie putbetonio ankstyvojo gniuždymo stiprio augimo. Didėjant putbetonio (be MWCNTs priedo) tankiui nuo 200 iki 250 kg/m³, po 7 parų kietėjimo bandinių gniuždymo stipris didėjo nuo 0,24 iki 0,4 MPa, o pridėjus į analogiškos sudėties MWCNTs priedą (0,05 iki 0,2 % nuo cemento masės), gniuždymo stipris didėjo

nuo 0,32 iki 0,6 MPa. Po 28 parų kietėjimo betono, kurio sudėtyje nebuvo MWCNTs priedo, gniuždymo stipris augo nuo 0,3 iki 0,48 MPa, o betono su MWCNTs priedu – nuo 0,4 iki 0,75 MPa. Didesnis nei 0,2 % MWCNTs kiekis bandinių gniuždymo stiprio nedidina, o dar didesni MWCNTs kiekiai (0,3 ir 0,35 % nuo cemento masės) bandinių gniuždymo stiprį smarkiai sumažina. Tačiau MWCNTs yra linkusios į aglomeraciją, todėl būtina parinkti tinkamas chemines betono įmaišas. Į cementinį putbetonį pridėjus 0,05 % MWCNTs (pagal cemento masę) bandinių gniuždymo stipris padidėjo apie 70 % (nuo 1,8 iki 3,06 MPa) (Metaxa et al., 2012).

Be to, buvo nustatyta, kad MWCNTs gali smarkiai pagerinti putbetonio porų ir oro tuštumų sienelių kokybę ir jų stiprį, sumažinti mikroporų ir oro tuštumų skaičių, jų dydį (skersmenį) ir užtikrinti tolygų tuštumų pasiskirstymą. Nustatyta (Zhang & Liu, 2019), kad bandinių gniuždymo stipris tiesiogiai priklauso nuo oro tuštumų kiekio, tačiau oro tuštumų dydžio įtaka gniuždymo stipriui yra daug mažesnė nei bandinio poringumui. MWCNTs priedas labai nežymiai mažina bandinių poringumą.

Kiti autoriai ištyrė putbetonio su MWCNTs mechanines savybes. Buvo tirtas MWCNTs priedo poveikis autoklaviniam betonui (Kerlene et al., 2013; Laukaitis et al., 2012). Nustatyta, kad MWCNTs efektyviai pagerina bandinių lenkimo ir gniuždymo stiprį, nes veikia kaip kristalizacijos užuomazgos ir skatina kristalų augimą, kartu stebimas džiūstamojo traukumo sumažėjimas. Be to, bandiniuose su MWCNTs pastebėtas porų vidutinio skersmens sumažėjimas.

Baloch et al. (2018) darbe išanalizuotas MWCNTs poveikis putbetonio atsparumui ugniai. Nustatyta, kad MWCNTs pagerina atsparumą ugniai ir bandinių tamprumo modulį.

Yakovlev et al. (2006) darbe buvo nustatyta, kad MWCNTs gali padidinti putbetonio mechanines savybes ir sumažinti šilumos laidumą dėl modifikuotos porų sienelių struktūros ir tolygesnio porų dydžio pasiskirstymo. Be to, MWCNTs gali veikti kaip tilteliai tarp nanodydžio įtrūkių ar tuštumų, kad būtų sumažintas įtrūkių skaičius ir padidintas lenkimo stipris (Petrinin et al., 2015; Shi et al., 2019b).

Wang et al. (2020a) darbe buvo tirti lengvieji putbetoniai, be ir su MWCNTs priedu, kurių tankis buvo 1500 kg/m^3 . Buvo konstatuota, kad MWCNTs padidina gniuždymo stiprį po 1, 7 ir 28 parų atitinkamai 18,5 %, 16,5 % ir 12,7 %, lyginant su putbetoniu be MWCNTs priedo, o lenkimo stipris padidėjo 37,1 %. Remiantis autorių tyrimais matyti, kad MWCNTs pasižymi užpildo funkcija, tankinant porų sienelių struktūrą ir tuo pat metu sumažinant kapiliarinių porų ir mikrotuštumų dydį bei tūrį. Toks reiškinys labiausiai pasireiškia fazių sąlyčio zonoje, nes MWCNTs gali veikti kaip kristalų užuomazgų susidarymo vietos dėl MWCNTs didelės paviršiaus energijos, o hidratacijos produktai aktyviau nusėda ant jų paviršiaus, todėl fazių sąlyčio zonoje ankstyvajame hidratacijos etape galėtų būti

pagamintas didesnis (CSH) kiekis. MWCNTs jungiamąją gebą gali padidinti funkcionalizuotas MWCNTs paviršius, kuris dėl kovalentinių ryšių tarp funkcinių grupių ir hidratacijos produktų gali sukurti tvirtus sąsajų ryšius su cementine matrica. Pridėjus MWCNTs, putbetonio tamprumo modulis padidėjo nuo 12,6 GPa iki 14,5 GPa, t. y. 15,1 %. Sukietėjusio cemento akmens elastinis modulis priklauso (didėjimo tvarka) nuo porėtos fazės, mažo standumo CSH, didelio standumo CSH, kalcio hidroksido ir nehidratuotos fazės. Bet, naudojant nanoindentifikavimo technologiją, buvo pastebėta, kad MWCNTs įdėjimas gali padidinti didelio standumo CSH kiekį.

Nustatyta (Blandine et al., 2016; Hogancamp & Grasley, 2017), kad MWCNTs gali efektyviai sumažinti cheminį ir fizištamąjį susitraukimą vienu metu. Smulkesnės kapiliarų poros (ypač 10–50 nm dydžio), kurios vyrauja susitraukiant betonui, užpildomos MWCNTs, kurių skersmuo yra panašus. Dėl to ir kapiliarinis poringumas sumažėja. Palyginus su putbetonu be MWCNTs priedo, bendras cheminis ir fizištamasis traukumas bandiniuose su MWCNTs priedu yra tris kartus mažesnis. Be to, MWCNTs geba užpildyti smulkiausias poras, labai sumažina vandens prasiskverbimo ir pralaidumo lygius atitinkamai 45,8 % ir 70,6 %. Šis atradimas rodo, kad MWCNTs tankina matricą, mažina kapiliarų poras, kuriose yra nesurišto vandens, sudarančio šiose porose MWCNTs ir nanodydžio kristalų jungtis. Kita vertus, putbetonio be MWCNTs priedo mikrostruktūra sudaryta iš stambesnių porų, kuriose kristalizuojasi didesni kalcio hidroksido plokštelių kristalai.

1.3. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cementinių medžiagų savybėms

Nanotechnologijų naudojimas cementinių sistemų savybėms pagerinti yra sparčiai besivystanti sritis. Iki šiol buvo siūlyta įvairių būdų, kaip sutvirtinti cementines medžiagas skirtingos rūšies pluoštais, tokiais kaip polipropilenas ir nailonas, natūrali celiuliozė (pvz., kietmedžio ir spygliuočių medienos plaušas), ir neorganiniais pluoštais, tokiais kaip plienas, stiklas ar anglis (Musso et al., 2009). Tačiau mokslininkai pripažįsta, kad už tradicinės armavimo medžiagas, tokias kaip anglies pluoštas ir stiklo pluoštas, MWCNTs yra veiksmingesnės (Liew et al., 2016). Yra žinoma, kad MWCNTs yra labai efektyvi medžiaga, kurią galima naudoti kaip priedą įtrūkių plitimams betone mažinti (Li et al., 2005). MWCNTs armavimo mechanizmas cementinėse medžiagose gali būti paaiškintas keliais veiksniais (Shi et al., 2019a):

1. Užpildymo efektas. Paprastai cementinės medžiagos yra porėtos, o MWCNTs, būdamos labai mažo dydžio, atlieka užpildo vaidmenį sukietėjusiam cemento akmenyje. Poringumo tyrimai rodo, kad MWCNTs sumažina poringumą, poros pasiskirsto tolygiau, taigi padidėja tankis ir pagerėja cemento akmens mechaninės savybės.
2. Jungiamasis efektas. MWCNTs cementinėje medžiagoje atlieka tam tikrą jungiamąjį efektą, sudarydamos tiltelius tarp mikroįtrūkių. Tokie tilteliai gali apriboti vidinių mikroįtrūkių vystymąsi cementinėje medžiagoje, taip prisidedami prie mechaninių savybių pagerinimo.
3. Kristalų užuomazgų efektas. Cemento hidratacijos metu MWCNTs gali suteikti tam tikrą hidratacijos centrų – kristalų užuomazgų – efektą. Tokios užuomazgos veikia hidratacijos procesą, padidina CSH gelio kiekį sukietėjusiam cemento akmenyje (Konsta-Gdoutos et al., 2010b), keičia hidratacijos produktų mikrostruktūrą, didina hidratacijos produktų kristališkumą ir galiausiai pagerina cemento akmens mechanines savybes (Cui et al., 2015).

Pastaraisiais metais daugybė eksperimentų ir tyrimų parodė, kad labai mažas MWCNTs kiekis gali smarkiai pagerinti cemento pagrindu pagamintų kompozitų mechanines savybes (Li et al., 2005; Manzur et al., 2014; Wang et al., 2013). Hidratacijos proceso ir mikrostruktūros tyrimai padeda paaiškinti MWCNTs poveikį cemento akmens savybėms.

1.3.1. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens stiprumo savybėms

Wang et al. (2013) darbe nustatyta, kad kompozito sudėtyje panaudojus MWCNTs (0,2 % cemento masės) įprastinio portlandcemenčio akmens lenkimo stipris padidėjo ~58 %, o poringumas sumažėjo ~21 %. Panašius rezultatus, panaudojus MWCNTs, aprašė ir kiti autoriai (Siddique & Mehta 2014; Li et al., 2005; Parveen et al., 2015; Sobolkina et al., 2012; Wang et al., 2013; Xu et al., 2015). Šiuose darbuose nustatyta, kad pridėjus 0,08–0,1 % MWCNTs (nuo cemento kiekio) gniuždymo stipris didėja nuo 10 iki 40 %, lenkimo stipris – nuo 9,3 iki 43 %. Kai MWCNTs kiekis siekia 0,5 % (nuo cemento kiekio), gniuždymo stipris didėja nuo 10 iki 19 %, lenkimo stipris – nuo 7 iki 25 %.

Maži MWCNTs kiekiai (pvz., 0,048–0,30 % cemento masės) ne tik padidina cementinių medžiagų gniuždymo ir lenkimo stiprius, bet ir tankį bei kietumą (Abu Al-Rub et al., 2012; Manzur et al., 2014; Nasibulina et al., 2012; Parveen et al., 2015; Peyvandi et al., 2013; Tyson et al., 2011; Yazdanbakhsh et al., 2012). Didesni MWCNTs kiekiai (0,5 % cemento masės ar daugiau) mechanines savybes

pagerina tik šiek tiek arba net jas ir pablogina (Musso et al., 2009; Sanchez et al., 2009).

Konsta-Gdoutos, Batis et al. (2017) turime buvo tirtas MWCNTs priedo, kurio kiekis sudėtyje kito nuo 0,05 iki 0,8 %, poveikis cementinių skiedinių lenkimo ir gniuždymo stipriui po 3 ir 28 parų kietėjimo. Labiausiai bandinių lenkimo ir gniuždymo stipris po 3 ir 28 parų kietėjimo didėjo sudėtyse, kuriose MWCNTs sudarė 0,05–0,1 % nuo visos skiedinio masės. Kai MWCNTs kiekis buvo didinamas iki 0,8 %, skirtumas tarp 3 ir 28 paras kietintų bandinių lenkimo ir gniuždymo stiprių buvo nedidelis. Tačiau autoriai daro išvadą, kad, didėjant MWCNTs kiekiui, gniuždymo ir lenkimo stiprio padidėjimas tapo stabilesnis.

Atlikti cementinių kompozitų su MWCNTs gniuždymo stiprio bei ilgaamžiškumo tyrimai rodo (Galao et al., 2012), kad, didėjant MWCNTs kiekiui nuo 0 iki 2 %, gniuždymo stipris palaipsniui didėja. Bandinių gniuždymo stipris po 7 parų kietėjimo padidėja apytiksliai 9 %, po 28 parų – apie 7 %, po 120 parų – apie 14 %. Autorių nuomone, MWCNTs padidėjimas cemento skiedinyje 1 % atitinka 5,3 % skiedinio gniuždymo stiprio padidėjimą.

Daugelis tyrėjų pabrėžia, kad į cementinių kompozitų sudėtį įdėjus MWCNTs arba anglies nanoplūšto, sukurtų medžiagų tamprumo modulis gali būti gerokai padidintas (Konsta-Gdoutos, Batis et al., 2017; Shi et al., 2019a). Tyrimai rodo, kad cemento skiedinio sudėtyje naudojant 0,1 % MWCNTs ir 0,1 % anglies nano-plūšto, bandinių tamprumo moduliai yra atitinkamai 2 ir 2,1 karto didesni nei kontrolinio bandinio be priedų.

Trumpų MWCNTs ir ilgo anglies nanoplūšto kiekio poveikio cementinio kompozito savybių įvertinimui tyrėjai (Konsta-Gdoutos et al., 2010b) atliko seriją eksperimentų. Cemento kompozite naudojant 0,048, 0,08 ir 0,10 % (nuo cemento masės) MWCNTs ir 0,048, 0,08 ir 0,10 % anglies nanoplūštą, buvo nustatyta, kad maksimalias gniuždymo stiprio vertes po 28 parų kietėjimo pasiekė kompozitai su 0,08 % MWCNTs. Padaryta išvada, kad kompozitai, kurių sudėtyje buvo panaudoti ilgi anglies nanoplūštai, pasižymi žemesnėmis gniuždymo stiprio vertėmis nei kompozitas su trumpais (iki 15 μm) MWCNTs. Kitas panašus tyrimas (Wang et al. 2013) buvo atliktas su MWCNTs, disperguotais anijonitinėje dervoje. MWCNTs kiekis cementiniame kompozite buvo 0,05, 0,08, 0,10, 0,12 ir 0,15 % (nuo cemento masės). Nustatyta kad po 28 parų kietėjimo gniuždymo stipris proporcingai didėjo, didėjant MWCNTs kiekiui nuo 0 iki 0,10 %, o tolesnis MWCNTs didinimas iki 0,15 % veikia priešingai ir bandinių gniuždymo stipris mažėjo. Šie rezultatai rodo, kad per didelis MWCNTs kiekis gali mažinti gniuždymo stiprį, todėl, norint užtikrinti geriausią jo poveikį cemento pagrindu pagamintoms medžiagoms, naudojamas MWCNTs kiekis turėtų būti parenkamas labai kruopščiai.

1.3.2. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens mikrostruktūrai

Daugybė atliktų mikrostruktūros tyrimų parodė (Konsta-Gdoutos et al., 2010a; Liu et al., 2014; Nochaiya & Chaipanich, 2011), kad cemento akmens porose ir tuštumose MWCNTs sudaro tiltelių tinklo struktūras (1.6 pav.). Šios struktūros užpildo įtrūkius ir poras (1.7 pav.), taip sumažindamos cemento akmens poringumą ir didindamos tankį. Be to, MWCNTs kaip užuomazgų centrai gali inicijuoti daugybės hidratacijos produktų susidarymą ant jų paviršiaus (1.8 pav.), taip sutvirtindami MWCNTs ir cemento akmens ryšius bei sulėtindami plyšių susidarymą ir vystymąsi.

1.6 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių tinklelio struktūros susidarymas 35 paras kietėjusiame cemento akmenyje (didinimas – $\times 5900$) (Guan et al., 2020)

Fig. 1.6. Cementitious stone with multi-walled carbon nano tubes bridges, after 35 days of curing (magnification – $\times 5900$) (Guan et al., 2020)

1.7 pav. Hidratacijos produktai 35 paras kietėjusiame cemento akmenyje su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais (didinimas – $\times 25000$) (Guan et al., 2020)

Fig. 1.7. Hydration products in cementitious stone with multi-walled carbon nano tubes MWCNTs, after 35 days of curing (magnification – $\times 25000$) (Guan et al., 2020)

1.8 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių sąveika su CH kristalais cemento akmenyje didinimas (didinimas – $\times 25000$) (Guan et al., 2020)

Fig. 1.8 Multi-walled carbon nano tubes penetrating CH crystals (magnification – $\times 25000$) (Guan et al., 2020)

Per didelis MWCNTs kiekis cemento akmenyje gali susilpninti armavimo poveikį, nes MWCNTs aglomeracija sukelia didelių ertmių atsiradimą cemento akmenyje (Liu et al., 2014). Kaip nurodo tyrėjai (Li et al., 2015) cementinio kompozito su 0,5 % MWCNTs poringumas yra 64 % mažesnis nei kompozito be MWCNTs priedo ir siekia 10,8 %. Tyrinėjant cemento ir lakiųjų pelenų kompozito su 0,5 ir 1 % MWCNTs mikrostruktūrą, buvo konstatuota (Chaipanich et al., 2010; Wang et al., 2014), kad MWCNTs tilteliai užpildė poras tarp CSH ir etringito, taip padidindami kompozito tankį.

1.3.3. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens džiūstamajam traukumui, ilgaamžiškumui ir šilumos laidumui

Ankstyvajame cemento kietėjimo periode dėl drėgmės išsiskyrimo bandiniai susitraukia ir susitraukimo įtempiai veikia susidariusių cemento hidratacijos produktų tūrį. Šis tūrio pokytis yra tiesiogiai proporcingas mikroporų skaičiui cemento akmenyje ankstyvuoju kietėjimo periodu (Radlinska et al., 2008). MWCNTs dėl savo tiltelių sudarymo ir mikroporų užpildymo mažina džiūstamąjį traukumą. Panaudojus cemento tešlos sudėtyje 0,025 ir 0,048 % (nuo cemento masės) MWCNTs, bandinių susitraukimas sumažėjo 19 ir 30 %. Kadangi MWCNTs užpildo įtrūkius ir poras, silpnėja kapiliariniai ir susitraukimo įtempiai, taip neleidami cemento akmeniui daugiau susitraukti (Konsta-Gdoutos et al., 2010b). Tyrėjai (Blandine et al., 2016) taip pat padarė išvadą, kad MWCNTs gali apriboti

cemento akmens džiūstamąjį traukumą. Tačiau didesnis nei 0,5 % MWCNTs kiekis turėjo mažesnę poveikį džiūstamajam traukumui dėl padidėjusio cemento akmens poringumo.

Hogancamp and Grasley (2017) tyrimais įvertinta galimybė naudoti didesnius (iki 3 % nuo cemento masės) anglies nanopluosto kiekius cemento skiedinyje su mikroužpildu ir I/II tipo portlandcemenčiu. Džiūstamojo traukumo tyrimai parodė, kad didesnis – 3 % – anglies nanopluosto kiekis didina bandinių, pagamintų su I/II tipo portlandcemenčiu, džiūstamąjį traukumą ir skatina greitesnę įtrūkių atsiradimą. Bandiniuose su mikroužpildu cemento akmenyje įtrūkių atsiradimo laikas pailgėja 4 kartus.

Cemento pagrindu pagamintų medžiagų ilgaamžiškumas, daugiausia apimantis atsparumą temperatūrų svyravimams (cikliškam užšaldymui–atšildymui) ir atsparumą įvairių rūšių korozijai, yra labai aktualus, turint omenyje, kad šios medžiagos plačiai naudojamos įvairiuose pastatuose bei konstrukcijose. Cemento pagrindu pagamintų medžiagų patvarumui įtakos turi įvairūs veiksniai, tarp kurių svarbiausi yra cementinės matricos poringumas ir porų savybės. Kadangi MWCNTs turi cemento akmens mikroporų užpildymo poveikį ir gerina porų struktūrą (Li et al., 2015), tokių medžiagų ilgaamžiškumas pagerėja. Tyrimas buvo atliktas su cementiniais kompozitais, kurių sudėtyje buvo MWCNTs (nuo 0,10 iki 1,0 % nuo cemento masės). Dalis bandinių buvo laikoma sausomis sąlygomis, o kita dalis buvo testuojami cikliška užšaldant ir atšildant. Nustatyta, kad MWCNTs pagerina bandinių mechanines savybes tiek laikant sausai, tiek ir po užšaldymo–atšildymo. Sausomis sąlygomis laikytų bandinių cementinio kompozito džiūstamasis traukumas sumažėjo 31,9 %, o mechaninės savybės padidėjo iki 30 %. Palyginus su kontroliniais bandiniais be MWCNTs po užšaldymo–atšildymo ciklų, cementiniai kompozitai parodė nedidelį mechaninių savybių supratėjimą.

Cwirzen and Habermehl-Cwirzen (2013) darbe buvo tiriamas 0–2,9 % MWCNTs kiekio poveikis cemento akmens mechaninėms savybėms po užšaldymo–atšildymo ciklų. MWCNTs kartu su SP buvo disperguotas ultragarsiniu dispergatoriumi. Tyrėjai nustatė, kad po užšaldymo–atšildymo ciklų struktūros pažeidimai bandiniuose su MWCNTs buvo nedideli, tačiau, didėjant MWCNTs ir vandens kiekiui skiediniuose, tiltelių efektas silpnėja, o pažeidimai didėja. Be to, tyrime (Guan et al., 2020; Han et al., 2013; Konsta-Gdoutos, Batis et al., 2017) buvo išsiaiškinta, kad MWCNTs cemento akmenyje gali sumažinti vandens absorbciją, vandens ir oro pralaidumą, mažinti koroziją, sukeltą chloridų jonų. Tačiau kiti tyrėjai pateikė skirtingas išvadas (Camacho et al., 2014) ir pabrėžė, kad didesni MWCNTs kiekiai didina cemento akmens poringumą, o tai paskatina chlorido jonų įsiskverbimą. Galima pabrėžti, kad kompozitų su MWCNTs ilgalaikiškumo tyrimų atlikta nedaug, o tyrimų rezultatai nėra nuoseklūs.

Kadangi darbo tikslas – sukurti lengvąjį kompozitą, MWCNTs poveikis šilumos laidumo koeficientui yra labai svarbus. MWCNTs struktūra leidžia pagerinti kompozitų šilumos laidumo savybes. Mokslininkai (Han et al., 2013; Li et al., 2013) nustatė, kad cementiniai kompozitai su MWCNTs priedu (3 % nuo cemento masės) gali pasiekti 2,83 W/(m·K) šilumos laidumo koeficientą, ir tai yra 15–20 % mažiau nei kompozituose be MWCNTs. Kitas tyrimas (Han et al., 2013; Xu & Li, 2014) atskleidė, kad MWCNTs priedas cementiniame kompozite su fazių kaitos medžiagomis, apsaugotomis specialiose kapsulėse, taip pat mažina šilumos laidumą ir suteikia geresnes šilumos izoliacijos savybes.

1.4. Lengvieji cementiniai kompozitai su polistireninio putplasčio atliekomis

Polistireninio putplasčio (PP) atliekos pagal statistikos klasifikatorių priskiriamos plastikų atliekų kategorijai. Lietuvos statistikos departamento duomenimis, 2019 m. Lietuvoje iš viso susidarė 103 000 t šių atliekų, kurios buvo išvežtos, sudegintos, apdorotos, pašalintos sąvartyne ir tik 0,245 t panaudota (estatistika, 2019).

Yra siūloma įvairių būdų, kaip galima panaudoti PP atliekas, tačiau kai kurie iš jų yra labai imlūs energinėms sąnaudoms, o kitais būdais gauti produktai vis tiek patenka į sąvartynus. Todėl galimybė utilizuoti gamyboje susikaupusias technologines atliekas arba panaudotas medžiagas, pritaikant jas naujiems, efektyviems, energiją taupantiems statybiniams kompozitams kurti, skirtiems pastatų atitvarų konstrukcijoms, yra nuolat tyrėjų dėmesio centre. Lengvasvorės atliekos ir kiti šalutiniai produktai, tinkamai apdoroti, gali būti veiksmingai panaudoti kaip statybinės žaliavos (Merino et al., 2019; Gregorova et al., 2017). Mažo tankio cemento kompozitai gaminami naudojant lengvus poringuosius užpildus ir/arba porodarius, kurie užtikrina porų susidarymą cementinėje matricoje. Šie priedai gali būti naudojami kartu. Wang et al. (2020b) išskiria tris lengvųjų betonų tipus: lengvųjų užpildų betoną (didžiausia dalis oro tuštumų yra užpilduose), akytasis betonas ir putbetonis (oro tuštumos yra cementinėje matricoje), betoną be smulkių dalelių (smėlis nėra naudojamas, todėl oro tuštumos susidaro tarp stambiaus užpildo dalelių).

PP atliekos gali būti tradicinių lengvųjų užpildų pakaitalais ir naudojamos kaip antrinės, kompozitui suteikiančios geresnių savybių bei aplinkai nekenksmingos žaliavos. Tačiau PP kompozito kūrimas susijęs su dviem pagrindinėmis problemomis: 1) dėl mažo stiprumo kompozitas su PP yra netinkamas laikančiosioms konstrukcijoms; 2) maišant kompozito tešlą dėl PP lengvumo (PP yra maždaug 100 kartų lengvesnis už betoną) susiduriama su kompozito tešlos segregacija. Nors PP turi gerų izoliacinių savybių (šilumos laidumo koeficientas

$\approx 0,04 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), šios dvi minėtos problemos riboja jo naudojimą kompozituose (Dixit et al., 2019). Problemai spręsti buvo atlikti tyrimai, kuriuose mokslininkai (Dixit et al., 2019) panaudojo 3–5 mm skersmens PP granules, jas įmaišydami penkiomis smėlio tūrio dalimis (0, 16, 25, 36, 45 %) ir formuodami 1463–2301 kg/m^3 tankio kompozitus. Sukurtų kompozitų gniuždymo stipris kito nuo 27,2 iki 149 MPa, šilumos laidumo koeficientas – nuo 0,49 iki 2,14 $\text{W/m}\cdot\text{K}$. Autorių nuomone, smulkūs kompozito mišinio komponentai atlieka gyvybiškai svarbų vaidmenį tolygiai pasiskirstant PP granulėms. Kai mišinio smulkiagrūdžiai komponentai yra smulkesni nei 1 mm, o 60 % jų yra smulkesni nei 100 μm , šviežio mišinio konsistencija panaši į tirštą tešlą, gana klampią, kad būtų galima išvengti PP segregacijos. Tai aiškinama tuo, kad PP sukuria ypatingą oro tuštumų struktūrą – kuo daugiau sudėtyje PP, tuo daugiau kompozite susidaro smulkesnių nei 10^{-4} – $10^{-6} \mu\text{m}^3$ tūrio oro tuštumų ir porų. Taip pat teigiama, kad tokia struktūra prisideda prie kompozitų ilgalaikiškumo bei šaldymo ir atšildymo ciklų skaičiaus padidinimo (Ferrándiz-Mas & García-Alcocel, 2013). Kitame tyrime (Cadere et al., 2018) buvo tirtas betonas su lakiaisiais pelenais, dalį užpildo pagal tūrį, iki 20 %, pakeičiant PP atliekomis. Betono tankis sumažėjo nuo 2131 kg/m^3 iki 1880 kg/m^3 , o gniuždymo stipris – nuo 33 MPa iki 8 MPa. Koksas et al. (2020) nustatė, kad keičiant vermikulito + PP / cemento tūrio santykį nuo 3 iki 7, skiedinio tankis dėl didelio poringumo sumažėjo nuo 946 kg/m^3 iki 393 kg/m^3 , gniuždymo stipris – nuo 5,89 MPa iki 0,57 MPa, šilumos laidumo koeficientas – nuo 0,445 iki 0,09 $\text{W/m}\cdot\text{K}$. Norint sukurti ypač lengvus termoizoliacinius kompozitus, didinama PP dalis kompozito sudėtyje (Kligys, 2009). Tokių kompozitų tankis – 150–170 kg/m^3 , šilumos laidumo koeficientas – 0,06–0,064 $\text{W/(m}\cdot\text{K)}$, gniuždymo stipris – 0,25–0,28 MPa. Panašių kompozitų, naudojant PP granules, šilumos laidumą tyrė Sinica (2001). Kai kompozito tankis kito nuo 150 iki 350 kg/m^3 , gniuždymo stipris kito 0,09–0,42 MPa, lenkimo stipris – 0,09–0,39 MPa, šilumos laidumo koeficientas proporcingai PP kiekiui kito nuo 0,048 iki 0,095 $\text{W/(m}\cdot\text{K)}$. Naudojant putstiklio granules kartu su PP atlieka (Šeputytė-Jucikė, 2016), buvo sukurtas termoizoliacinis kompozitas iš modifikuotos cementinės matricos, kurio tankis kito nuo 227 iki 309 kg/m^3 , gniuždymo stipris – nuo 0,35 iki 0,73 MPa, šilumos laidumo koeficientas – nuo 0,0721 iki 0,0865 $\text{W/(m}\cdot\text{K)}$, vandens garų varžos faktorius μ – nuo 8 iki 12 ir kurio degumo klasė A2–s1, d0. Mažo tankio kompozitai taip pat buvo sukurti vienodomis dalimis naudojant PP atliekas kartu su polietileno atliekomis (Gregorova et al., 2017). Gautų kompozitų tankis svyravo nuo 250 iki 375 kg/m^3 , gniuždymo stipris – nuo 0,1 iki 0,15 MPa, o šilumos laidumo koeficientas kito nuo 0,059 iki 0,085 $\text{W/m}\cdot\text{K}$.

Šiuo metu, norint gauti didesnio stiprio kompozitus su PP atliekomis, cementinei matricai modifikuoti naudojami nanopriedai, tokie kaip nano- SiO_2 . Darbe (Fathi et al., 2017) buvo ištirtos lengvojo betono (tankis 1565–1780 kg/m^3) su PP

atliekomis, modifikuoto SiO_2 mikrodulkėmis ir nano- SiO_2 , savybės ir mikrostruktūra. Nustatyta, kad gniuždymo stipris padidėjo maždaug 15–25 %, vandens absorbcija sumažėjo maždaug 15–20 %, kai sudėtyje buvo panaudota 10 % SiO_2 mikrodulkių ir 2 % nano- SiO_2 . Mikrostruktūros tyrimai parodė, kad kompozituose be SiO_2 mikrodulkių ir nano- SiO_2 priedo PP granulės nėra pakankamai sukibusios su cemento akmeniu. Sąlyčio zonoje matyti daug tuštumų dėl sferinės PP formos ir lygaus hidrofobinio paviršiaus. Kompozito bandiniuose, turinčiuose 10 % SiO_2 mikrodulkių ir 2 % nano- SiO_2 , sąlyčio zonoje tuštumos beveik išnyksta, o sukibimas tarp PP ir cemento tešlos ženkliai geresnis. Spėjama, kad nano- SiO_2 smarkiai sumažina PP paviršiaus hidrofobiškumą. Kiti tyrimai (Madandoust et al., 2011) rodo, kad nano- SiO_2 (kiekis 3 %) ir SiO_2 mikrodulkės (11 %) labai pagerina kompozito fizikines savybes, kai PP kompozite didinamas nuo 10 % iki 30 % pagal tūrį. Svarbu pažymėti, kad abu priedai nepablogina tešlų reologinių savybių, o nano- SiO_2 mažina mišinio segregaciją. Didinant PP kiekį kompozite, tankis kito nuo 2500 kg/m^3 iki 1600 kg/m^3 , gniuždymo stipris – nuo 56 MPa iki 20 MPa. Tačiau darbų, kuriuose kompozitams su PP atliekomis kurti cementinei matricai modifikuoti būtų naudojamas MWCNTs priedas, deja, rasti nepavyko.

1.5. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Atlikus literatūros analizę matyti, kad daugiasienių anglies nano vamzdelių priedas keičia cementinių kompozitų reologines, taip pat ir sukietėjusio kompozito savybes.
2. Cheminių betono įmaišų ir daugiasienių anglies nano vamzdelių sąveika cemento tešloje, nepaisant atliktų pavienių tyrimų, reikalauja papildomų išsamių bandymų ir analizės. Aišku tai, kad cheminės betono įmaišos turi skirtingą molekulinę struktūrą, krūvio tankį, kamienines grandines ir šoninių grandžių ilgį. Jų adsorbcija, ant cemento dalelių paviršiaus daro skirtingą poveikį cemento mineralų hidratacijai ir sukietėjusių bandinių savybėms.
3. Literatūros apžvalga rodo, kad optimalus daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekis kompozito sudėtyje priklauso nuo daugybės veiksnių (daugiasienių anglies nano vamzdelių dispergavimo intensyvumo ir trukmės, naudojamų cheminių betono įmaišų, rišamosios medžiagos mineralinės sudėties, smulkumo, užpildų savybių ir t. t.). Todėl kiekvienu atveju nustatyti optimalų daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekį yra būtina norint pasiekti užsibrėžtų tikslų.

4. Literatūroje rašoma, kad lengvojo kompozito cementinės matricos sukimui su lengvaisiais užpildais ir kartu tankio mažinimui naudojamos orą įtraukiančios įmaišos. Tačiau literatūroje nėra išsamios informacijos apie bendrą daugiasienių anglies nano vamzdelių, cheminių betono įmaišų ir orą įtraukiančių įmaišų sąveiką cemento tešloje.
5. Atlikus literatūros analizę nustatyta, kad polistireninio putplasčio atliekų pritaikymas bei jų poveikis lengvųjų kompozitų ($1000\text{--}1500\text{ kg/m}^3$) struktūrai ir eksploatacinėms savybėms yra tirtas daugelio autorių. Pateiktos kompozitų gniuždymo stiprio ir šilumos laidumų vertės svyruoja $9\text{--}27\text{ MPa}$ ir $0,33\text{--}0,5\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ribose.
6. Labai lengvi kompozitai su polistireninio putplasčio atliekomis ($300\text{--}500\text{ kg/m}^3$) pasižymi mažu gniuždymo stipriu $0,1\text{--}0,5\text{ MPa}$. Tyrimų, aprašančių šių kompozitų su didesnėmis stiprio vertėmis kūrimą yra mažai, nors turint omenyje polistireninio putplasčio atliekų vis didėjančius kiekius, naudojimo potencialas yra didžiulis. Kuriant lengvąjį kompozitą ir siekiant mažesnio tankio bei šilumos laidumo, kartu neparandant stiprumo savybių, svarbu mažinti V/C santykį, naudoti nanopriedus ir chemines įmaišas, parinkti stambaus bei smulkaus lengvasvorių užpildų santykį taip, kad užsipildytų oro tarpai, tuo užtikrinant panašias arba geresnes nei akytojo betono, kompozito eksploatacines savybes.

Šiam tikslui pasiekti, darbe reikia spręsti tokius uždavinius:

1. Nustatyti daugiasienių anglies nano vamzdelių priedo kiekio poveikį cemento akmens struktūrai bei mechaninėms savybėms ir, remiantis gautais rezultatais, parinkti geriausias mechanines savybes ir struktūrą užtikrinančių daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekį.
2. Ištirti daugiasienių anglies nano vamzdelių ir skirtingų cheminių betono įmaišų poveikį, cemento tešlų reologinėms savybėms, cemento hidratacijai, sukiėtėjusio cemento akmens fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei struktūrai ir parinkti geriausias mechanines savybes ir struktūrą užtikrinančias chemines betono įmaišas.
3. Ištirti orą įtraukiančios įmaišos ir daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikį cemento akmens fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei struktūrai. Išsiaiškinti cementinę matricą modifikuojančių priedų veikimo cemento tešloje ypatumus.
4. Sukurti cementinį kompozitą iš modifikuotos daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir cheminėmis betono įmaišomis cementinės matricos su lengvaisiais trupinto ir frezuoto polistireninio putplasčio atliekų užpildais, ir patikrinti sukurto kompozito atitikimą eksploatacinių savybių reikalavimams.

Kompozitui sukurti naudotos medžiagos ir tyrimo metodai

Šiame skyriuje aprašomos moksliniame tiriamajame darbe naudotos medžiagos ir jų savybės, tyrimams naudota įranga, MWCNTs tirpalo savybių tyrimo metodai, cementinės matricos su MWCNTs ir SP įmaišomis reologijos ir hidratacijos proceso tyrimo metodai bei įranga. Taip pat pateiktos lengvojo kompozito su PP, MWCNTs ir SP ir OIP įmaišomis tankio, makro- ir mikrostruktūros tyrimų, gniuždymo ir lenkimo stiprio, šilumos laidumo, pralaidumo vandens garams, džiūstamojo traukumo ir vandens sugerties nustatymo metodikos.

Skyriaus tematika paskelbti septyni autoriaus straipsniai (Leonavičius et al., 2017, 2018, 2019a, 2019b, 2019c, 2019d 2020).

2.1. Naudotos medžiagos

2.1.1. Portlandcementis

Darbe buvo naudotas AB „Akmenės cementas“ CEM I 42,5R portlandcementis (PC). Jis atitinka EN 197–1 reikalavimus. Gamintojo deklaruojama cheminė sudėtis bei fizikinės ir mechaninės savybės pateikiamos 2.1 ir 2.2 lentelėse. PC mineralinė sudėtis %: C_3S – 56,64, C_2S – 16,72, C_3A – 8,96 ir C_4AF – 10,59.

2.1 lentelė. Portlandcemenčio cheminė sudėtis, %**Table 2.1.** Chemical composition of Portland cement, %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Kitos
19,23	4,91	3,50	62,46	3,19	0,94	0,12	3,10	2,55

2.2 lentelė. Portlandcemenčio fizikinės ir mechaninės savybės**Table 2.2.** Physical-mechanical characteristics of Portland cement

Savybės	Reikšmė
Savitasis paviršius, cm ² /g	3700
Dalelių tankis, kg/m ³	3200
Piltinis tankis, kg/m ³	1200
Normalaus tirštumo tešla, %	25,4
Rišimosi pradžia, min.	140
Rišimosi pabaiga, min.	190
Gniuždymo stipris po 7 parų kietėjimo, MPa	28,9
Gniuždymo stipris po 28 parų kietėjimo, MPa	54,6

2.1 pav. Portlandcemenčio, smėlio ir metakaolino dalelių pasiskirstymas pagal dydį**Fig. 2.1.** The distribution of portland cement, sand and metakaolin particles by size

PC dalelių paskirstymas pagal dydį, kuris pateiktas 2.1 paveiksle, buvo atliktas „CILAS 1090“ prietaisu. Nustatyta, kad mažesnės nei 8,31 μm dydžio dalelės sudarė 50 % PC.

2.1.2. Daugiasieniai anglies nano vamzdeliai

Darbe naudoti MWCNTs – tai juodos spalvos granulės, kurias sudaro daugiasluoksnių anglies nanovamzdelių ir rišiklio (karboksilmetilceliuliozės) mišinys. Jų vaizdas pateiktas 2.2 paveiksle. Anglies nanovamzdeliai sudaro 45 %, o karboksilmetilceliuliozė – 55 % granulių sudėties. Gamintojai nurodo, kad dėl didelės granulėje esančios nanovamzdelių koncentracijos MWCNTs plačiai naudojamos sudėtyse su hidrauliniiais rišikliais.

Gamintojo deklaruojamas vidutinis MWCNTs dalelių skersmuo yra 10–15 nm, ilgis – 1000–10 000 nm. MWCNTs vamzdeliai aglomeruoti į granules, kurių dydis svyruoja 50–900 µm, o vidutinis dydis yra apie 400 µm. (Handling & Guide, 2012).

2.2 pav. Padidintas daugiasienių anglies nano vamzdelių granulių vaizdas (magnification – $\times 1000$) (Bordere et al., 2011)

Fig. 2.2. Enlarged image of multi-walled carbon nano tubes bundles (magnification – $\times 1000$) (Bordere et al., 2011)

Darbe buvo naudojamas 0,00005–0,5 % MWCNTs (pagal MWCNTs kiekį granulėje) nuo PC kiekio. Prieš naudojant granulės turi būti paruoštos pagal gamintojo nurodytą metodiką, kuri aprašyta toliau.

2.1.3. Maltas smėlis

Kaip smulkusis užpildas buvo naudojamas UAB „Matuizų dujų silikatas“ pramoniniu šlapiuoju būdu, rutuliniame malūne, maltas smėlis (SM). Gautas šlapias smėlio šlammas išdžiovintas laboratorinėje džiovykloje $+(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ temperatūroje. SM piltinis tankis – $1065,4 \text{ kg/m}^3$, savitasis paviršius – $3150 \text{ cm}^2/\text{g}$. Gamintojo pateikta smėlio cheminė sudėtis pateikta 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Smėlio cheminė sudėtis, %

Table 2.3. Chemical characteristics of sand, %

SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	Fe_2O_3	CaO
90,44	4,00	0,65	4,91

SM dalelių pasiskirstymas pagal dydį pateiktas 2.1 paveiksle. Nustatyta, kad mažesnės nei 10,45 μm dydžio dalelės sudarė 50 % SM.

2.1.4. Metakaolinas

Metakaolinas (MK) (cheminė formulė $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$) yra dirbtinė pucolaninė medžiaga, kuri gaminama trimis etapais kaitinant kaolinitą. Pirmuoju etapu $+(60-160)^\circ\text{C}$ temperatūroje išgaruoja fiziškai absorbuotas vanduo, antruoju 450–650 $^\circ\text{C}$ vyksta chemiškai sujungto vandens dehidratacija, trečiuoju etapu vyksta struktūriniai pasikeitimai ir susiformuoja metakaolinas. Jeigu žaliava kaitinama toliau, susidaro mulitas, kurio savybės yra visiškai priešingos.

Darbe naudoto MK cheminė sudėtis, %: SiO_2 – 54,7; Al_2O_3 – 44,3; Fe_2O_3 – 0,4; CaO – 0,1; MgO – 0,1; K_2O – 0,3; TiO_2 – 0,1. MK dalelių pasiskirstymas pagal dydį pateiktas 2.1 paveiksle. Nustatyta, kad mažesnės nei 6,25 μm dydžio dalelės sudarė 50 % MK.

2.1.5. Cheminės betono įmaišos

Darbe buvo naudojami trijų tipų SP tirpalai: (SP (A) lignosulfonatų pagrindu, SP (B) poliakrilatų pagrindu, SP (C) polikarboksilatų pagrindu) ir viena orą įtraukianti (OIP) įmaiša Ufapore TCO (2.4 lentelė).

2.4 lentelė. Cheminių betono įmaišų charakteristikos

Table 2.4 Technical information on chemical admixtures

Įmaišos žymuo	SP(A)	SP(B)	SP (C)	OIP
pH (20 $^\circ\text{C}$)	7,0 $\pm$ 1,0	7,5 $\pm$ 1,0	4,0–6,0	7,0–9,0
Tankis, g/cm ³	1,14 $\pm$ 0,03	1,06 $\pm$ 0,02	1,06 $\pm$ 0,01	1,30 $\pm$ 0,05
Spalva	Tamsi	Geltonai ruda	Ruda	Balta
Maks. chloridų kiekis, %	$\leq$ 0,05	$<$ 0,05	$\leq$ 0,1	–
Maks. šarmų kiekis, %	$\leq$ 6,0	$<$ 2,5	$\leq$ 0,1	$\leq$ 1,0
Sausųjų medžiagų kiekis, %	31,0 $\pm$ 2,0	27,0 $\pm$ 1,0	27,0 $\pm$ 1,0	92 $\pm$ 2
Molekulinė masė, g/mol	35,0	39,4	51,0	–
Maks. sulfatų kiekis, %	$\leq$ 6,0	$<$ 0,4	$<$ 0,3	$\leq$ 2,0
Rekomenduojamas kiekis nuo cemento masės, %	0,5–1,0	0,3–2,0	0,3–1,50	0,005–0,05

Naudojamo OIP komercinis pavadinimas yra „Ufapore TCO“. Tai natrio jonų pagrindu pagaminta aktyvioji paviršiaus medžiaga. Ji veikia kaip orą įtraukianti ir plastifikuojanti įmaiša statybinių medžiagų sudėtyse su gipso, cemento ar kalkių rišikliais. „Ufapore TCO“ labai tinka tose vietose, kuriose reikia sumažinti paviršiaus įtempimus ir pagerinti statybinių tešlų savybes.

2.1.6. Lengvieji užpildai

Lengvojo kompozito bandiniams formuoti kaip užpildas naudotos dviejų skirtingų frakcijų (0,5–5 mm, ir 0,18–3 mm) ir skirtingo piltinio tankio (8 kg/m^3 ir 14 kg/m^3) PP atliekos (trupintos – PPT, nuopjovos – PPN (2.3 pav.)).

PPT granules pateikė įmonė UAB „Virginijus ir Co“. Šis užpildas gaminamas smulkintuvu „BIO–50“ trupinant $16\text{--}18 \text{ kg/m}^3$ tankio PP atliekų nuolaužas. BIO–50 trupintuvą sudaro ant rėmo sumontuoti priešpeiliai ir ant veleno šachmatine tvarka sumontuoti peiliai. Rotorių suka 2,2 kW elektrinis variklis. PP atliekos specialiu latakų paduodamos į rotoriaus veikimo zoną ir sutrupinamos. Įrenginio našumas – apie $2,0 \text{ m}^3/\text{val.}$

PPN susidaro PP gamybos proceso metu, frezuojant PP plokštes ir surenkant smulkiąsias daleles į tam skirtus filtrus.

2.3 pav. Polistireninio putplasčio atliekos (didinimas $\times 5$): a) trupintos; b) frezuotos

Fig. 2.3. Polystyrene foam waste (magnification $\times 5$): a) crushed; b) milled

PPT ir PPN šilumos laidumo koeficientas nustatytas naudojant prietaisą „ λ –meter EP500“, jis yra lygus $0,042 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Granulimetrinė sudėtis pateikta 2.5 lentelėje. PPT piltinis tankis – $8,00 \text{ kg/m}^3$, PPN piltinis tankis – $14,0 \text{ kg/m}^3$.

2.5 lentelė. Trupintų ir frezuotų polistireninio putplasčio atliekų granulimetrinė sudėtis, masės %

Table 2.5. The particle size distribution of crushed and milled expanded polystyrene waste, mass %

Pavadinimas	Likutis ant sieto (mm), %										
	5,0	4,0	2,8	2,0	1,4	1,0	0,5	0,355	0,25	0,18	<0,18
PPT	30,0	38,0	21,0	8,0	2,0	0,5	0,5	–	–	–	–
PPN	–	0,26	3,59	10,51	25,38	20,13	28,46	5,77	2,56	1,15	2,18

2.6 lentelė. Trupintų ir frezuotų polistireninio putplasčio atliekų lengvųjų užpildų vandens sugertis % po 10, 60 minučių, 7 ir 28 parų, masės %

Table 2.6. Water absorption % in crushed, and milled expanded polystyrene aggregates after 10, 60 minutes, 7 and 28 days, mass %

	10 min.	60 min.	7 paros	28 paros
PPT	39	75	90	96
PPN	200	320	375	382

Buvo atlikti PPN PPT sugerties kinetikos tyrimai (2.6 lentelė). Rezultatai parodė, kad PPT struktūra yra mažiau pažeista, o vandens sugertis šiuose agregatuose padidėjo nuo 39 % iki 96 % per visą (iki 28 parų) bandymo laikotarpį. PPN atliekų dalelių struktūra yra stipriai pažeista, todėl vanduo užpildo visas jų ertmes ir vandens sugertis bandymo laikotarpiu padidėja nuo 200 % iki 382 %.

a)

b)

2.4 pav. Frezuotų polistireninio putplasčio dalelių vidinės struktūros vaizdas
a) didinimas 10 000 kartų; b) didinimas 50 000 kartų

Fig. 2.4. View of milled expanded polystyrene particles structure
a) magnification 10 000 times; b) magnification 50 000 times

Tyrimė naudotų lengvųjų užpildų cheminė sudėtis yra vienoda, tačiau jie labai skiriasi vizualiai savo dydžiu ir forma (2.4 pav.), paviršiaus struktūra, nes skiriasi jų paruošimo būdas ir apdorojimas.

Skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu „FEI Helios NanoLab 650“ nustatytas PPN dalelių vidinės struktūros vaizdas pateiktas 2.4 paveiksle, a ir b, kuriame matyti, kad PPN dalelių vidinė struktūra pasižymi dideliu kiekiu skirtingo dydžio oro tuštumų ir ertmių. Šios pastebėtos ertmės (kišenės) atsakingos už didelę PPN dalelių vandens sugertį.

2.2. Daugiasienių anglies nano vamzdelių tirpalo, cemento tešlos ir lengvojo kompozito formavimo mišinių paruošimas bei bandinių formavimas

2.2.1. Daugiasienių anglies nano vamzdelių tirpalo paruošimas

Norint paruošti MWCNTs tirpalą, reikia atitinkamai paruošti „Graphistrength CW2–45“ granules. Granulės 15 min. brkinamos 90–100 °C temperatūros distiliuotame vandenyje. Išbrinkusios granulės 5 min. disperguojamos dispergatoriumi UZDN–2T, dažnis 22 kHz, 480 W. Gautas tirpalas maišomas su pagal V/C santykį apskaičiuotu vandens kiekiu (mūsų atveju su 1100 g vandens) ir naudojamas tyrimams. Pagal PC masę apskaičiuotų Graphistrength CW2–45 granulių kiekis pateiktas 2.7 lentelėje.

2.7 lentelė. Pagal cemento masę apskaičiuotos Graphistrength CW2–45 granulių kiekis
Table 2.7. Compositions of samples with Graphistrength CW2–45 bundles, mass %

Sudėties žymuo	Granulių kiekis vandens tirpale, g	Grynasis MWCNTs kiekis tirpale, g	MWCNTs koncentracija tirpaluose, %	MWCNTs pagal PC kiekį, %
MWCNTs-1	0,0044	0,002	0,00017	0,00005
MWCNTs-2	0,0444	0,020	0,00170	0,00050
MWCNTs-3	0,4444	0,200	0,01700	0,00500
MWCNTs-4	4,4444	2,000	0,17000	0,05000
MWCNTs-5	44,444	20,00	1,70000	0,50000

2.2.2. Bandinių su cementu, daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir plastifikuojančiomis betono įmaišomis formavimas

Bandiniams ruošti buvo naudoti PC, MWCNTs tirpalas, SP ir OIP įmaišos bei kambario temperatūros (20 ± 2) °C vanduo. Sudėčių komponentų kiekiai parinkti vadovaujantis gamintojų rekomendacijomis ir literatūros šaltiniais. Sudėčių sudarymo schema pateikta 2.5 paveiksle.

2.5 pav. Sudėčių sudarymo schema
Fig. 2.5. Compositions creation scheme

Norint įvertinti naudojamos MWCNTs įmaišos kiekio poveikį PC teslai ir sukietėjusio akmens savybėms, buvo parinktos šešios sudėtys (2.8 lentelė). Bandinių maišymo ir formavimo eiga aprašyta toliau.

2.8 lentelė. Bandinių su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais sudėtys, masės %
Table 2.8. Compositions of samples with multi-walled carbon nano tubes, mass %

Sudėties žymuo	Komponentų kiekis, masės %			V/C
	PC	„Graphistrength CW2-45“		
		granulės	iš jų MWCNTs	
T-0	100	0	0	0,3
T-0,00005	99,99994	0,000061	0,00005	0,3
T-0,0005	99,99939	0,000611	0,0005	0,3
T-0,005	99,99389	0,006111	0,005	0,3
T-0,05	99,93889	0,061111	0,05	0,3
T-0,5	99,38889	0,611111	0,5	0,3

SP įmaišų poveikio PC bandinių savybių tyrimams buvo parinkta 20 sudėčių (po 6 sudėtis su kiekviena SP įmaiša, SP mišiniu ir kontrolinė sudėtis) (2.9 lentelė).

2.9 lentelė. Cemento bandinių su plastifikuojančiomis betono įmaišomis sudėtys
Table 2.9. Composition of cement samples with plasticizers

Sudėties žymuo	PC	SP(A)*	SP(B)*	SP(C)*	V/C
K-0	100				0,3
A-0,1	100	0,1			0,3
A-0,2	100	0,2			0,3
A-0,3	100	0,3			0,3
A-0,4	100	0,4			0,3
A-0,5	100	0,5			0,3
A-0,6	100	0,6			0,3
B-0,1	100		0,1		0,3
B-0,2	100		0,2		0,3
B-0,3	100		0,3		0,3
B-0,4	100		0,4		0,3
B-0,5	100		0,5		0,3
B-0,6	100		0,6		0,3
C-0,1	100			0,1	0,3
C-0,2	100			0,2	0,3
C-0,3	100			0,3	0,3
C-0,4	100			0,4	0,3
C-0,5	100			0,5	0,3
C-0,6	100			0,6	0,3
B+C	100		0,1	0,1	0,3

*Daugiau nei 100 % sausųjų medžiagų kiekio

Sudėtinio, SP įmaišų ir MWCNTs poveikio PC bandinių savybių tyrimams buvo parinktos 10 sudėčių (2.10 lentelė). Pusei sudėčių pasirinktas vienodas MWCNTs ir SP įmaišų kiekis su pastoviu V/C santykiu, kitai pusei, siekiant užtikrinti vienodą sklidumą, V/C buvo mažinamas.

Norint įvertinti MWCNTs kiekio ir OIP poveikį PC bandinių su pasirinktu SP mišiniu (0,1 % SP(B) + 0,1 % SP(C)) savybių tyrimams buvo parinktos 5 sudėtyys (2.11 lentelė).

2.10 lentelė. Cemento bandinių su plastifikuojančiomis betono įmaišomis ir daugiasieniais nano vamzdeliais sudėtyys, masės %

Table 2.10. Composition of cement samples with plasticizers and multi-walled carbon nano tubes, mass %

Sudėties žymuo	PC	SP(A)*	SP(B)*	SP(C)*	MWCNTs*	V/C
NK	100				0,005	0,3
NA	100	0,2			0,005	0,3
NB	100		0,2		0,005	0,3
NC	100			0,2	0,005	0,3
N(B+C)	100		0,1	0,1	0,005	0,3
WN	100				0,005	0,29
WNA	100	0,2			0,005	0,28
WNB	100		0,2		0,005	0,25
WNC	100			0,2	0,005	0,25
WN(B+C)	100		0,1	0,1	0,005	0,23

*Daugiau nei 100 % sausųjų medžiagų kiekio

2.11 lentelė. Cemento bandinių su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu, orą įtraukiančia įmaiša ir daugiasieniais nano vamzdeliais sudėtyys, masės %

Table 2.11. Composition of cement samples with plasticizers mix, air-entraining, and multi-walled carbon nano tubes, mass %

Sudėties žymuo	PC	MWCNTs*	SP (B+C)*	OIP*	V/C
M-0SA	100	0	0,2	0,03	0,26
M-1SA	100	0,00005	0,2	0,03	0,26
M-2SA	100	0,00005	0,2	0,03	0,26
M-3SA	100	0,005	0,2	0,03	0,26
M-4SA	100	0,05	0,2	0,03	0,26
M-5SA	100	0,5	0,2	0,03	0,26

* Daugiau nei 100 % sausųjų medžiagų kiekio

PC, MWCNTs tirpalas, SP ir OIP įmaišos buvo maišomos laboratorinėje „Varimixer bear“ maišyklėje. Siekiant geresnės homogenizacijos, visas bandymui numatytas vanduo iš pradžių buvo sumaišomas su paruoštu MWCNTs tirpalu. Maišant PC ir MWCNTs tirpalą, pirmas 2 min. buvo maišoma mažesniu (45 aps./min.) greičiu, o likusias 3 min. didesniu (60 aps./min.) greičiu. Į PC bandinius su SP sudedami visi komponentai ir maišoma kaip anksčiau aprašyta. Bandiniai su OIP buvo maišomi vertikalia elektrine rankine maišykle, ant kurios uždėtas antgalis sparnuotė. Į bandinius su OIP iš pradžių buvo dedami MWCNTs tirpalas ir OIP, maišoma 5 min. Po to, įdėjus PC ir SP, dar maišoma 5 min. Maišymo greitis buvo pastovus – 125 aps./min.

PC bandinių hidratacijos procesui stebėti buvo atlikti tyrimai pagal Alcoa metodiką. PC akmens savybėms nustatyti buvo suformuotos 160×40×40 mm dydžio prizmės. Supilta į formą tešla 30 s buvo tankinama naudojant vibracinį stalą, pasukui bandiniai dvi paras buvo laikomi uždengti plėvele. Po išformavimo bandiniai dar 26 paras buvo laikomi (20±5) °C temperatūros vandenyje.

2.2.3. Lengvojo kompozito formavimas

Kompozito sudėtimis buvo pasirinkta modifikuota cementinė matrica ir PPT, PPN lengvieji užpildai. PC matricai modifikuoti kaip sunkusis užpildas, mažinantis džiūstamąjį traukumą ir gerinantis granulimetrinę sudėtį, buvo panaudotas maltas smėlis. Sudėtyje panaudotas MK padidina betono gniuždymo ir tempimo stiprius, ilgaamžiškumą, dilumą, atsparumą cheminėms medžiagoms, taip pat stabilizuoja didelį porėtumą turinčių betonų struktūrą (Mlinárik & Kopecskó, 2013). MK aplinkos temperatūroje reaguoja su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir suformuoja naujus darinius – CASH gelį, taip pat aliuminio oksido turinčias fazes, tokias kaip C_4AH_{13} , C_2ASH_8 ir C_3AH_6 . MK dalelės yra mažesnės už cemento, todėl pilnai užpildo smulkias ertmes cemento tešloje. PPT/PPN santykiai buvo parinkti siekiant kuo detaliau ištirti kompozito savybes ir atrasti platesnių pritaikymo galimybių.

Iš viso buvo parinkta 10 sudėčių (2.12 lentelė). PPT ir PPN santykis kito nuo 0 iki 4. Pirmos penkios sudėtyys yra be MWCNTs, kitos – su vienodu 0,005 % (nuo PC) MWCNTs kiekiu.

2.12 lentelė. Kompozitų sudėtyys

Table 2.12. Composite material compositions

Kompozito žymuo	Masės %					PPT/PPN	SP (B+C)*	OIP*	MWCNTs*	V/C
	PC	MK	Maltas smėlis	PPT	PPN					
K1	49	16,5	29,5	–	5,0	0/4	0,2	0,025	–	0,714

2.12 lentelės pabaiga

Kompozito žymuo	Masės %					PPT/PPN	SP (B+C)*	OIP*	MWCNTs*	V/C
	PC	MK	Maltas smėlis	PPT	PPN					
K2	49	16,5	29,5	1,25	3,75	1/3	0,2	0,025	–	0,714
K3	49	16,5	29,5	2,5	2,5	2/2	0,2	0,025	–	0,714
K4	49	16,5	29,5	3,75	1,25	3/1	0,2	0,025	–	0,714
K5	49	16,5	29,5	5,0	–	4/0	0,2	0,025	–	0,714
K1C	49	16,5	29,5	–	5	0 / 4	0,2	0,025	0,005	0,714
K2C	49	16,5	29,5	1,25	3,75	1/3	0,2	0,025	0,005	0,714
K3C	49	16,5	29,5	2,5	2,5	2/2	0,2	0,025	0,005	0,714
K4C	49	16,5	29,5	3,75	1,25	3/1	0,2	0,025	0,005	0,714
K5C	49	16,5	29,5	5,0	–	4/0	0,2	0,025	0,005	0,714

* Daugiau kaip 100 % sausųjų medžiagų kiekio

Ruošiant kompozito formavimo mišinius, visi komponentai buvo maišomi apvaliame, 40 l talpos plastikiniame inde su vertikalia elektrine rankine maišykle, ant kurios uždėtas antgalis sparnuotė. Maišyklės greitis visų maišymų metu buvo 125 aps./min. Maišymas vyko tokia tvarka: pirmiausia 5 min. buvo maišomi MWCNTs tirpalas ir OIP, paskui maišant sudedama SM, PC ir MK bei SP ir maišoma dar 5 min. Tada į paruoštą masę supilamas atitinkamas PPN kiekis ir maišoma toliau. Galiausiai dedamos PPT ir maišoma, kol gaunama vienalytė masė. Mišinio homogeniškumas užtikrinamas palaipsniui įdedant medžiagas ir tuo pačiu metu judinant sparnuotę visomis kryptimis, t. y. aukštyn, žemyn, ratu ir į šonus. Šis maišymo būdas parinktas remiantis kitų tyrėjų pateikta informacija ir ypač geras kai naudojami itin maži MWCNTs kiekiai. Šia kompozito mase pildomos formos ir 10 kartų tankinamos mediniu strypu, taip siekiant sutankinti masę, bet kartu nesuardyti poringos struktūros.

Suformuoti bandiniai uždengiami polietileno plėvele ir dvi paras laikomi (20±5) °C temperatūros aplinkoje. Po dviejų parų išformuojami, uždengiami polietileno plėvele ir laikomi 26 paras (20±5) °C temperatūroje.

2.3. Tyrimų metodikos

2.3.1. Kompozito komponentų tyrimo metodai

PPN ir PPT granuliometrinė sudėtis buvo nustatyta vadovaujantis standartu LST EN 993-1, panaudojus sietų kratytuvą „Haver & Boecker“. Sietai atitiko ISO 3310-1 reikalavimus. Piltinis tankis nustatytas pagal standartą LST EN 1097-6.

PPT ir PPN dalelių vandens absorbcija – tai pradinio ir per tam tikrą laikotarpį įmirkusio bandinio masės procentinė išraiška. Atsvertas 50 g bandinio kiekis, sudėtas į tinklinį narvelį su svareliu, panardinamas vandens vonelėje. Narvelio dydis – $100 \times 100 \times 100$ mm, tinklo akutės dydis – 1×1 mm PPT atveju ir $0,5 \times 0,5$ mm PPN atveju. Vandens lygis virš panardinto narvelio apie 50 mm, vandens temperatūra – apie 23 ± 5 °C. Praėjus atitinkamam mirkymo laikui narvelis ištraukiamas ir, palaukus apie 10 min, kol nuvarvės vanduo, sveriamas. Absorbcijos tyrimai atlikti po 10, 60 min., 7 ir 28 parų.

MWCNTs tirpalo ir lengvojo kompozito bandinių mikrostruktūros tyrimai atlikti skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu „FEI Helios NanoLab 650“, skiriamoji mikroskopo geba – 0,5 nm.

Smulkiųjų medžiagų PC, SM, MK granuliometrinė sudėtis nustatyta lazeriniu granuliometru „Cilas 1090 LD“. Dalelių dydis išmatuotas 0,01–500 µm intervale.

Medžiagų savitasis paviršius nustatomas taikant oro pralaidumo metodą (Bleino metodas) pagal LST EN 196–6:2019 (Cemento bandymo metodai. 6 dalis. Smulkumo nustatymas).

2.3.2. Tirpalų ir cemento tešlos tyrimo metodai

Skirtingų koncentracijų MWCNTs ir SP tirpalų bei PC tešlų su MWCNTs, SP ir OIP klampa ir temperatūra buvo matuojama vibroviskozimetru SV-10, kurio klampos matavimo riba – iki 12000 mPa·s, tikslumas – 0,01 mPa·s. Į specialų tam skirtą indą buvo supilama 45 ml mėginio ir įmerkiamos vienodu dažniu judančios plokštelės, fiksuojančios klampos vertes. Klampos ir temperatūros pokyčių matavimų rezultatai buvo fiksuojami iš karto po sumaišymo, praėjus 5, 10, 15, 20, 25 ir 30 min.

MWCNTs ir SP tirpalams bei PC tešloms su SP ir MWCNTs buvo atlikti pH ir elektrinio laidumo (EC) matavimai. Šiam tikslui buvo naudojamas prietaisas „Mettler Toledo MPC 227“ (pH elektrodas – INLAB 410, matavimo tikslumas – 0,01; elektrinio laidumo elektrodas – INLAB 730, matavimo ribos – nuo 0 mS/cm iki 1000 mS/cm). MWCNTs ir SP tirpalų bei PC tešlų klampos, EC ir pH matavimai buvo atliekami kambario (20 ± 5) °C temperatūroje. Bandymai buvo atlikti iš karto po sumaišymo, praėjus 5, 10, 15, 20, 25 ir 30 min.

MWCNTs bei SP įmaišų kiekio ir tipo poveikis PC tešlos reologinėms savybėms buvo nustatomas atliekant sklidumo bandymą. Sklidumas buvo nustatytas

naudojant Viko kūgį (aukštis – 40 mm, viršutinis skersmuo – 70 mm, apatinis skersmuo – 80 mm). Maišyklėje sumaišyta PC tešla dviem sluoksniais, kiekvieną jų 10 kartų sutankinant metaliniu 2 mm skersmens strypeliu, buvo sukręsta į formą, padėtą kratymo staltiesio stiklinio disko centre. Vėliau forma buvo nuimta ir ant stiklo paviršiaus pasilikusi tešla 15 kartų sukratoma pastoviu dažniu 1 aps./s. Tešla pasklinda ant stiklinės plokštės, linuote matuojamas pasklidimo skersmuo.

Skirtingo MWCNTs kiekio poveikis PC tešlos rišimosi trukmei buvo nustatytas Viko prietaisu.

PC tešlos EXO proceso tyrimai atlikti pagal firmos „Alcoa“ sukurta metodiką. PC tešlos atveju buvo naudojamas 1,5 kg sveriantis bandinys. Masė suklojama 100×100×100 mm dydžio tekstolito formoje. Formuojant į bandinį įstatoma stikliniame vamzdyje esanti T tipo termopora, sujungta su duomenų kaupimo sistema. Temperatūros pokyčiai registruojami kaip laiko funkcija. Kol vyksta šilumos išsiskyrimas bandinyje, temperatūros kitimo eiga vieną kartą per 1 min. nepertraukiamai užrašinėjama kompiuteryje. Tyrimas vyko pastovioje (20±1) °C temperatūros aplinkoje.

PC tešlos struktūros formavimosi tyrimas atliktas prietaisu „Pundit 7“ (keitiklių dažnis – 54 kHz). Ultragarso impulsų greičio (UIG) vertės buvo matuojamos PC tešloje iškart po sumaišymo, taip pat ir sukietėjusiuose PC akmens ir kompozito bandiniuose. UIG bandymai parodo bandinių struktūros formavimąsi rišimosi metu (Trtnik et al., 2008) ir iš esmės koreliuoja su gniuždymo stiprio rezultatais. Iš karto po sumaišymo PC tešla buvo supilta į specialų tekstolitinį žiedą, jis padedamas tarp dviejų ultragarso daviklių, sujungtų su duomenų kaupimo sistema. Struktūros pokyčiai (signalų sklaidimo laikas) registruojami kaip laiko funkcija 1 parą (24 val.). Tyrimas buvo vykdomas (20±1) °C temperatūros aplinkoje. Sukietėjusio PC akmens ir kompozito bandinių struktūros susidarymo pokyčiai buvo tirti po 2, 7 ir 28 bandinių kietėjimo parų. UIG apskaičiuotas pagal 2.1 formulę:

$$V = \frac{l}{\tau} 10^6, \quad (2.1)$$

čia V – ultragarso impulsų greitis, m/s; τ – signalo sklaidimo laikas, s; l – testuojamo bandinio ilgis (tarpas tarp cilindro galvūčių), m.

2.3.3. Sukietėjusio cemento akmens tyrimai

Buvo atlikti sukietėjusio PC akmens bandinių su MWCNTs ir SP XRD tyrimai. Tyrimui panaudotas rentgeno spindulių difraktometras DRON–7, kurio antikatas – varinis, filtras – nikelinis, anodo įtampa – 30 kV, anodo srovė – 12 mA, goniometro plyšeliai – 0,5 mm, 1,0 mm ir 1,5 mm. Smailėms iššifruoti buvo naudojama ICDD duomenų bazė.

Sukietėjusiems PC akmens bandiniams su MWCNTs ir SP buvo atliktas terminės analizės DTA/TG tyrimas, naudojant derivatografą „Linseis STA PT-1600“. Temperatūra buvo keliama iki 1000 °C, temperatūros kilimo greitis – 10 °C/min., šildymo aplinka – oras, mėginių masė – 50±5 mg.

Sukietėjusių PC akmens bandinių su MWCNTs, SP ir OIP bei kompozito bandinių vandens sugertis nustatyta po 28 parų kietėjimo, vadovaujantis LST EN 12087:2013 standarto A metodu. Bandyta po penkis 100×100×100 mm dydžio kiekvienos sudėties bandinius. Bandiniai išimami po 5, 10, 15, 30, 60, 90 min. ir 24 h dedami ant specialaus tam skirto tinklelio 45° kampu, sausinami apie (10±0,5) min. ir sveriami. Vandens sugertis apskaičiuota pagal 2.2 formulę:

$$W_i = \frac{m_i - m_0}{V} \times \frac{100}{\rho_w}, \%, \quad (2.2)$$

čia W_i – vandens sugertis; m_i – per laiko tarpą įmirkyto vandenyje bandinio masė, kg; m_0 – pradinė bandinio masė, kg; V – bandinio tūris, m³; ρ_w – vandens tankis – 1000 kg/m³.

Sukietėjusio PC akmens atvirasis (kapiliarinis) poringumas apskaičiuojamas pagal 2.3 formulę:

$$P_a = W_v \times \frac{\rho_c}{1000}, \quad (2.3)$$

čia P_a – atvirasis PC akmens poringumas, %; W_v – visiškai PC akmens vandens sugertis, %; ρ_c – PC matricos tankis, kg/m³.

PC akmens bandinių su MWCNTs, SP ir OIP mikrostruktūros tyrimai buvo atlikti naudojant lauko emisijos skenuojantįjį elektroninį mikroskopą su rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru SEM JEOL JSM-7600F, kurio skiriamoji geba yra 1,5 nm, didinimas – nuo 25 iki 1 000 000 kartų, o bandymo metu naudota 10 kV įtampa. Bandiniai prieš eksperimentą nebuvo dengiami.

MWCNTs tirpalo ir lengvojo kompozito bandinių mikrostruktūros tyrimai atlikti skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu „FEI Helios NanoLab 650“, skiriamoji mikroskopo geba – 0,5 nm. Prieš tyrimą lengvojo kompozito bandiniai buvo rankomis laužiami ir padengiami anglies sluoksniu. Tyrimo metu buvo fotografuojami matricos sąlyčio zonų tarp matricos ir tarpų paviršiai.

Sukietėjusių PC akmens bandinių gniuždymo ir lenkimo stipriai po 2, 7 ir 28 parų kietėjimo nustatyti hidraulinio presu „Tinus Olsen 20KU“. Lenkimui bandyta po tris 160×40×40 mm dydžio kiekvienos sudėties bandinius. Gniuždymo stipriui nustatyti bandyta po šešias perlaužtas kiekvienos sudėties prizmių puseles. Bandymai atlikti vadovaujantis standartu LST EN 196-1:2016 (Cemento bandymų metodai. 1 dalis. Stiprio nustatymas).

2.3.4. Lengvojo kompozito bandinių tyrimo metodai

Lengvojo kompozito bandinių tankis buvo nustatytas pagal LST EN 1602. Bandyta po penkis $100 \times 100 \times 100$ mm dydžio bandinius.

Kompozito bandinių gniuždymo stipris nustatytas hidrauliniu presu „Tinus Olsen 20KU“. Įrenginio pastūmos mechanizmo greitis bandymo metu – 10 mm/min.

Lengvojo kompozito bandinių šilumos laidumo koeficientas (λ_{10}) nustatytas naudojant prietaisą „LaserComp FOX 304“. Prietaiso matavimo ribos – 0,01–0,50 W/(m·K), matavimų tikslumas – apie 1 %. Bandinio matmenys – $300 \times 300 \times 50$ mm, plokštumos nušlifuotos abrazyviniu disku. Bandinio paviršių temperatūrų skirtumas – 10 °C. Prieš testuojant bandiniai džiovinti (70 ± 2) °C temperatūroje iki pastovios masės. Bandyta po vieną kiekvienos sudėties termoizoliacinio kompozito bandinį.

Kapiliarinės sugerties koeficientas ($c_{w,s}$) nustatytas vadovaujantis LST EN 772–11:2011 standartu. Tirta po tris $100 \times 100 \times 100$ mm dydžio bandinius. Prieš bandymą bandiniai buvo džiovinami iki pastovios masės ventiliuojamoje džiovykloje SNOL, (70 ± 5) °C temperatūros aplinkoje. Kapiliarinės sugerties koeficientui nustatyti bandiniai buvo sudėti ant atraminės 10 mm pakyls, panardinti į vonelę (10 ± 1) mm gylyje ir mirkomi nuo 10 iki 90 min. Ištraukti iš vonelės bandiniai buvo nuvalomi medžiagine servetėle ir sveriami kas 10 min.

Bandinių pralaidumas vandens garams nustatytas pagal LST EN 12086:2013. Bandyta po tris $100 \times 100 \times 50$ mm dydžio kiekvienos sudėties bandinius. Vidutinis oro slėgis bandymo metu – 1013 hPa, santykinė drėgmė 50 ± 2 %, oro temperatūra 23 ± 1 °C. Vandens garų srauto tekėjimo kryptis buvo statmena bandinių formavimo paviršiui.

Lengvojo kompozito bandinių džiūstamojo traukumo dydžiai nustatyti pagal LST EN 772–14:2003. Bandyta po šešis $160 \times 40 \times 40$ mm dydžio kiekvienos sudėties bandinius. Kompozito bandinių ilgio pokytis matuotas skaitmeniniu prietaisu „Matest“, kurio skalės tikslumas – 0,001 mm.

2.4. Antrojo skyriaus išvados

1. Nustatyta, kad naudojamų trupintų ir frezuotų polistireninio putplasčio atliekų granulimetrinė sudėtis yra skirtinga. Trupintoje polistireninio putplasčio atliekoje vyrauja stambesnės dalelės, o frezuotoje – smulkesnės. Bendras jų naudojimas kompozite gali užtikrinti kompaktišką kuriamo kompozito struktūrą.
2. Darbe naudojamos cheminės įmaišos pasižymi skirtingomis pH ir elektrinio laidumo vertėmis vandens tirpale, o tai gali leisti reguliuoti cemento hidratacijos procesą.

3. Siekiant ištirti cemento tešlos, modifikuotos daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir cheminėmis įmaišomis hidratacijos procesus, buvo parinkti konduktometrijos, pH, klampos, egzoterminės reakcijos, ultragarso impulso sklidimo tešloje kietėjimo metu, tyrimo metodai.
4. Elektroninė mikroskopija, rentgeno spindulių difrakcijos ir termogravimetrinė analizė leidžia ištirti cemento akmens, modifikuoto daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir cheminėmis įmaišomis, hidratacijos produktus pagal jų morfologiją ir mineralinės sudėties pokyčius.
5. Parinktos tyrimų metodikos (šilumos laidumo koeficiento, pralaidumo vandens garams, džiūstamojo traukumo) leidžia įvertinti cemento akmens, modifikuoto daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir cheminėmis įmaišomis poveikį lengvojo kompozito eksploatavimo savybėms.

Modifikuotų daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir cheminėmis betono įmaišomis cemento tešlą, akmens ir lengvojo kompozito su polistireninio putplasčio atliekomis tyrimai

Šių tyrimų tikslas – nustatyti MWCNTs tirpalo savybes, įvertinti MWCNTs bei cheminių betono įmaišų poveikį modifikuotos PC tešlos reologinėms savybėms, hidratacijos procesui, PC akmens fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei struktūrai. Parinkti optimalią modifikuoto PC akmens sudėtį, užtikrinančią geriausias sukietėjusio PC akmens mechanines savybes. Sukurti lengvąjį kompozitą iš optimizuotos PC matricos bei dviejų atliekinių užpildų (PPT ir PPN), naudojamų skirtingu santykiu, ir ištirti jo struktūrą, fizikines ir mechanines savybes. Tyrimų eigą schema pateikta 3.1 paveiksle.

3.1 pav. Tyrimų eigos schema
Fig. 3.1. Research process flow chart

Skyriaus tematika paskelbti 7 autoriaus straipsniai (Leonavičius et al., 2017, 2018, 2019a, 2019b, 2019c, 2019d, 2020).

3.1. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikio cemento tešlai ir akmeniui tyrimai

3.1.1. Daugiasienių anglies nano vamzdelių tirpalų tyrimai

Norint įvertinti MWCNTs kiekio poveikį MWCNTs tirpalų dinaminei klampai, EC ir pH, buvo atlikti MWCNTs tirpalų tyrimai. Dinaminiai MWCNTs tirpalų klampos matavimai rodo (3.1 lentelė), kad nedideli (0,00017–0,017 %) MWCNTs kiekiai sumažina klampą iki 15 %, didesnis kiekis (0,17 %) padidina klampą iki 30 %, o maksimalus kiekis (1,7 g), palyginus su gryno distiliuoto vandens, padidina klampą 4,7 karto. Šiems pokyčiams taip pat įtakos gali turėti karboksilmetilceliuliozė (vandens tirpaluose ji veikia kaip tirštiklis), kuri naudojama „Graphi-strength CW2–45“ granulių gamybos technologijoje. Tačiau vandens tirpaluose, kuriuose yra nedidelis MWCNTs kiekis, vyksta priešingi procesai, dinaminė klampa mažėja. Yra žinoma, kad EC priklauso nuo jonų kiekio vandens tirpale.

Tyrimų rezultatai rodo, kad didėjantis MWCNTs kiekis vandens tirpaluose padidina EC nuo 15×10^{-4} iki $245 \times 10^{-4} \mu\text{S/cm}$, atitinkamai pH kinta nuo 6,89 iki 5,7, kai gryno distiliuoto vandens pH yra 5,8.

3.1 lentelė. Tirpalų su skirtingais daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekiais dinaminė klampa, pH ir elektrinis laidumas

Table 3.1. Dynamic viscosity, pH, and electrical conductivity in water solutions with different amounts of multi-walled carbon nano tubes

Sudėties žymuo	MWCNTs kiekis vandens tirpale, %	Klampa, MPa·s	pH	EC, $\mu\text{S/cm}$
MWCNTs-0	–	0,74	6,89	15×10^{-4}
MWCNTs-1	0,00017	0,68	6,75	83×10^{-4}
MWCNTs-2	0,00170	0,65	6,60	98×10^{-4}
MWCNTs-3	0,01700	0,63	6,42	125×10^{-4}
MWCNTs-4	0,17000	0,96	6,07	159×10^{-4}
MWCNTs-5	1,70000	3,5	5,78	245×10^{-4}

Galima teigti, kad MWCNTs granulės nėra visiškai inertiška medžiaga. Granulėse esantis rišiklis karboksilmetilceliuliozė po ultragarsinio apdorojimo karštame vandenyje tirpsta ir daro įtaką tirpalo EC ir pH. Yra žinoma, kad karboksilmetilceliuliozė yra silpna rūgštis, dėl kurios gali sumažėti pH. Kaip nurodo Karpova (2020) savo tyrime, karboksilmetilceliuliozė stabdo cemento hidrataciją.

3.1.2. Skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos tyrimai

Norint įvertinti, kaip MWCNTs priklausomai jo nuo kiekio tirpale pasiskirsto po ultragarsinio apdorojimo, buvo atlikti SEM tyrimai (3.2 pav.). Tyrimams buvo atrinkti trys bandiniai, kurių tirpaluose MWCNTs koncentracija sudarė 0,00017 %, 0,017 % ir 1,7 %. Matome, kad kai tirpale yra minimalus MWCNTs kiekis, didelė dalis MWCNTs plaušelių neatsiskiria nuo rišiklio (karboksilmetilceliuliozės). Kai MWCNTs koncentracija tirpale siekia 0,017 %, pastebima, kad MWCNTs plaušeliai daug geriau atsiskiria nuo rišiklio, nedisperguotų rišiklio fragmentų pastebima mažiau.

3.2 pav. Skirtingos koncentracijos daugiasienių anglies nano vamzdelių tirpalo skenuojančios elektroninės mikroskopijos vaizdai: a) 0,00017 % didinimas $\times 200\,000$; b) 0,017 % didinimas $\times 200\,000$; c) 1,7 % didinimas $\times 150\,000$

Fig. 3.2. Scanning electron microscopy pictures of different concentrations multi-walled carbon nano tubes solutions: a) 0,00017 % magnification – $\times 200\,000$; b) 0,017 % magnification – $\times 200\,000$; c) 1,7 % magnification – $\times 150\,000$

Kai tirpale yra maksimali, t. y. 1,7 %, MWCNTs koncentracija, matomas didžiulis tarpusavyje neatskirtų MWCNTs plaušelių kiekis, taip pat pastebimi ir dideli nedispersuoto rišiklio fragmentai. SEM tyrimai leidžia įvertinti MWCNTs plaušelių storį, kuris svyruoja 15–22 nm.

3.1.3. Cemento teslos dinaminė klampa

Skirtingo MWCNTs kiekio PC tesloje (3.3 pav.) poveikio tyrimai parodė, kad didžiausią dinaminę klampą (2100 MPa·s, po 30 min.) turi kontrolinis bandinys (T-0). Naudojant minimalius MWCNTs kiekius (0,00005 ir 0,0005 %), pradinė šviežių PC teslų dinaminė klampa sumažėjo apytiksliai iki 31 %, lyginant su kont-

roline T-0 tešla, ir siekė 400 MPa·s vertę. Tarp šių dviejų PC tešlų sudėčių dinaminės klamos po 20 min. praktiškai nėra jokio skirtumo. T-0,00005 bandinio klampa po 30 min. siekia 1605 MPa·s, o bandinio T-0,0005 – 1850 MPa·s.

Mažiausia dinaminė klampa nustatyta bandinio T-0,005 – per 30 min. pakito nuo 430 iki 690 MPa·s. Bandinio T-0,05 klampa didėjo panašiai kaip ir T-0,005 bandinio klampa ir po 30 min. pasiekė 730 MPa·s vertę. Esant maksimaliam (0,5 %) MWCNTs kiekiui bandinyje, dinaminė klampa sparčiai didėjo, iš karto po sumaišymo pasiekė 660 MPa·s, o po 30 min. – ir 920 MPa·s.

3.3 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis cemento tešlos dinaminei klampai

Fig. 3.3. Dynamic viscosity of the fresh cement pastes, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Galima daryti išvadą, kad PC tešloje labiausiai dinaminę klampą mažina 0,005 ir 0,05 % MWCNTs kiekiai.

3.1.4. Cemento tešlos elektrinis laidumas ir pH

EC ir pH matavimai šviežioje PC tešloje padeda apibūdinti MWCNTs įtaką hidratacijos eigai, tirpstant cemento mineralams. Per 15 min. sparčiai padidėjęs EC parodė PC mineralų tirpimo procesą ir jonų perėjimą į tirpalą. MWCNTs daro didžiausią poveikį būtent šiame etape, nes toliau EC stabilizuojasi dėl pusiausvyros.

Kontrolinio T-0 bandinio EC 30 min. laikotarpiu padidėja nuo 15,5 iki 18,4 mS/cm (3.4 pav.). Matavimo pradžioje visų bandinių su MWCNTs EC, palyginus su kontroliniu bandiniu be MWCNTs, yra šiek tiek mažesnis (nuo 15,3 iki

14,6 mS/cm). Tačiau mažesni MWCNTs kiekiai (0,00005 ir 0,0005 %) turi mažesnę įtaką pradiniam PC teslos EC (atitinkamai 15,3 ir 15,25 mS/cm).

3.4 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis cemento teslos elektriniam laidumui

Fig. 3.4. Electrical conductivity of the fresh cement pastes, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Didesnis MWCNTs kiekis PC tesloje sumažina EC apie 5 % – iki 14,6 mS/cm. EC skirtumas tarp kontrolinio ir bandinio su didžiausiu MWCNTs kiekiu yra 3,2 mS/cm (apytiksliai 17 %). Šie rezultatai parodo, kad MWCNTs mažina PC teslų EC ir sulėtina cemento mineralų hidrataciją.

3.5 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis cemento teslos pH

Fig. 3.5. pH of the fresh cement pastes, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

PC tešlų pH matavimai (3.5 pav.) rodo, kad kontroliniame T-0 bandinyje 30 min. laikotarpiu pH vertės padidėja nuo 12,9 iki 13,3. Kai MWCNTs kiekis didinamas (nuo 0,00005 iki 0,5 %), stebima, kad iš karto po sumaišymo tešlų pH mažėja nuo 12,6 iki 12,26. Panašiai, kaip ir atliekant EC tyrimus, pastebėta, kad mažesni MWCNTs kiekiai (0,00005 ir 0,0005 %) turi mažesnę įtaką pradinėms PC tešlų pH vertėms, o didesni MWCNTs kiekiai pastebimai mažina PC tešlų pH. Matoma panaši tendencija kaip ir EC bandymuose – kuo mažesnis MWCNTs kiekis PC tešloje, tuo didesnės pH vertės yra po 30 min. Kontrolinio ir didžiausio MWCNTs kiekio bandinių pH skirtumas yra 0,9, t. y. didesnis MWCNTs kiekis gali sumažinti PC tešlos pH iki 6,8 %, o skirtumas tarp bandinių su minimaliais ir maksimaliais MWCNTs kiekiais sudarė 0,5.

Mažesnis PC tešlų EC ir pH parodė, kad MWCNTs lėtina pradinę cemento mineralų hidrataciją. PC tešlų dinaminės klampos, pH ir EC matavimų rezultatai koreliavo. Didėjant MWCNTs kiekiui, mažėja PC tešlų EC, pH ir dinaminė klampa. Tačiau dinaminė klampa mažėja tik iki tam tikrų ribų (tokia pati tendencija buvo vandens tirpaluose su MWCNTs).

3.1.5. Cemento tešlos rišimosi laikas

PC tešlų su MWCNTs rišimosi laiko pradžios ir pabaigos tyrimų rezultatai parodė, kad nuo 0,00005 % iki 0,0005 % padidėjęs MWCNTs kiekis rišimosi pradžios laikui praktiškai neturi įtakos (3.6 pav.). Padidėjęs iki 0,005 % MWCNTs kiekis pailgina PC tešlos rišimosi pradžios laiką nuo 150 iki 194 min., o didesni MWCNTs kiekiai (0,05 % ir 0,5 %) – iki 228 ir 357 min.

3.6 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis cemento tešlų rišimosi pradžios ir pabaigos laikui

Fig. 3.6. Initial setting time of the cement pastes depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Rišimosi pabaigos laiko tyrimų rezultatai parodė, kad PC tešlose didėjantis MWCNTs kiekis ilgina rišimosi pabaigos laiką (nuo 200 iki 420 min). Ženklus rišimosi pabaigos laiko padidėjimas pastebėtas sudėtyje su maksimaliu 0,5 % MWCNTs kiekiu – iki 420 min. Tai taip pat liudija, kad, didinant MWCNTs kiekį PC tešlose, labai lėtėja cemento hidratacija.

3.1.6. Cemento tešlos egzotermijos reakcija

EXO reakcijos temperatūros pokyčiai laiko atžvilgiu atspindi PC tešlų hidratacijos eigą. Siekiant įvertinti, kaip PC tešlose esantys MWCNTs kiekiai veikia išsiskiriančios šilumos dydį, buvo atlikti EXO tyrimai (3.7 pav.). Kontrolinio T-0 bandinio tyrimai parodė, kad maksimali EXO temperatūra siekė +87 °C. Minimalus ir maksimalus MWCNTs kiekis (0,00005 % ir 0,5 %) sumažino EXO temperatūrą 4 °C ir 16 °C (20 %), t. y. didinant MWCNTs kiekį maksimali EXO temperatūra mažėja nuo 82 °C iki 71 °C. Didžiausi temperatūros pokyčiai pastebėti tų bandinių, kurių MWCNTs kiekiai yra 0,05 % iki 0,5 %. Šie rezultatai koreliuoja su EC ir pH matavimų rezultatais (3.7 pav.) ir rodo, kad MWCNTs PC tešloje sumažina EC trukdo jonams prasiskverbti į tirpalą ir sumažina pH. Dėl žemesnio pH cemento mineralų tirpimo procesas vyksta lėčiau, o tai rodo EXO reakcijos temperatūros pokyčiai.

3.7 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis egzotermijos temperatūros kitimui

Fig. 3.7. Exothermic reaction temperatures depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Taip pat nustatyta, kad padidėjęs MWCNTs kiekis PC tešloje prailgina maksimalios EXO temperatūros pasiekimo laiką nuo 6,1 iki 14,4 val. Maksimali EXO temperatūra T-0 bandinyje buvo pasiekta po 5,8 val., o bandiniuose su 0,00005–0,05 % MWCNTs kiekiais tai įvyko 6,1–7,9 val. intervale.

Didžiausias MWCNTs kiekis (0,5 %) prailgino maksimalios EXO temperatūros pasiekimo laiką daugiau nei 500 min. (beveik du kartus), palyginus su kontroliniu bandiniu. Taip pat galimas karboksimetilceliuliozės cemento hidratacijos lėtinimas, kaip nurodė Karpova (2020).

MWCNTs lėtino pradinę cemento hidrataciją 24 val. laikotarpiu. Tyrimų rezultatai parodė, kad MWCNTs šviežioje cemento tešloje labai sumažino jų elektrinį laidumą (iki 17 %), pH (iki 6,8 %), dinaminę klampą (iki 3 kartų) ir prailgino rیشimosi laiką (iki 2,2 karto), o tai kartu pailgino maksimalios EXO temperatūros pasiekimo laiką (iki 2,2 karto) ir sumažino hidratacijos temperatūrą.

3.1.7. Cemento tešlos struktūros formavimasis

UIG pokyčiai parodo įtaką struktūros formavimuisi bandiniuose kietėjimo metu (3.8 pav.). Po 2 parų kietėjimo kontrolinio bandinio T-0 UIG reikšmė pasiekė 3820 m/s vertę. MWCNTs kiekio padidėjimas sudėtyje iki 0,005 % palaipsniui didino bandinių UIG iki 3860 m/s. Bandinių su didesniu MWCNTs kiekiu (0,05 % ir 0,5 %) UIG pasiekė mažesnes 3835–3840 m/s vertes.

3.8 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis cemento akmens bandinių ultragarso impulso sklaidimo greičio vertėms

Fig. 3.8. Ultrasound pulse velocity of cement stone samples depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Bandiniuose su mažesniais MWCNTs kiekiais (0,00005 %, 0,0005 %, 0,005 %) po 7 parų kietėjimo pastebėtas ženklus UIG padidėjimas (UIG vertė padidėjo 4050–4110 m/s). Šiuos rezultatus galima paaiškinti tuo, kad MWCNTs užpildė poras tarp PC hidratacijos produktų (Siddique & Mehta, 2014). Bandiniuose su didesniais MWCNTs kiekiais UIG vertės pasiekė 4000 ir 3890 m/s.

Ilgesnis kietėjimo laikas (28 paros) toliau skatina bandinių struktūros pokyčius. Bandinių su mažiausiu MWCNTs kiekiu UIG vertės siekė 4170 m/s, 4240 m/s ir 4220 m/s, o tai yra 2,5 %, 4,2 % ir 3,7 % daugiau, palyginti su kontroliniu bandiniu. Bandinių su didesniais (0,05 %, 0,5 %) MWCNTs kiekiais UIG vertės kito nedaug ir buvo mažesnės nei kontrolinio bandinio.

3.1.8. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens gniuždymo stipriui

Kontrolinio T-0 bandinio gniuždymo stipris po 2 parų kietėjimo pasiekė 61 MPa vertę. Padidinus MWCNTs kiekį PC akmenyje iki 0,005 %, bandinių stipris padidėjo 7,3 % (3.9 pav.). Tą pačią tendenciją savo tyrimuose nurodė kiti mokslininkai (Abu Al-Rub et al., 2012; Laukaitis et al., 2012; Makar & Chan, 2009; Wang et al., 2013; Xu et al., 2015; Yakovlev et al., 2006).

3.9 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis sukietėjusių cemento akmens bandinių gniuždymo stipriui

Fig. 3.9. Compressive strength of cement stone samples, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Bandinių su 0,05 % ir 0,5 % MWCNTs gniuždymo stipris sumažėja 5 % ir 10 % lyginant su kontroliniu. Tos pačios tendencijos buvo stebimos ir po 7 parų kietėjimo. 0,00005–0,005 % MWCNTs kiekis bandiniuose, palyginus su kontrolinio bandinio stipriu (75 MPa), padidina gniuždymo stiprį iki 9,3 %, tačiau dar didesnis MWCNTs kiekis (0,05 % ir 0,5 %) sumažina gniuždymo stiprį 4 % ir 6,7 %. Po 28 parų kietėjimo kontrolinio bandinio gniuždymo stipris padidėja 6,5 %, o bandinių su 0,00005–0,005 % MWCNTs kiekiais iki 7,4 %. Didėsni MWCNTs kiekiai (0,05 % ir 0,5 %) sumažina gniuždymo stiprį 8,7 % ir 9,8 %. Šie rezultatai rodo, kad 2–28 parų kietėjimo laikotarpiu mažesni MWCNTs kiekiai (iki 0,005 %) gniuždymo stiprį padidina 7–9 %, o didesni MWCNTs kiekiai stiprį sumažina 7–10 %. Tos pačios tendencijos PC akmeniui su mažesniais MWCNTs kiekiais (0,025, 0,05 ir 0,1 % nuo PC kiekio) buvo stebimos kituose tyrimuose (Xu et al., 2015). Į bandinius pridėjus 0,025 %, 0,05 % ir 0,1 % MWCNTs, gniuždymo stipris po 7 parų atitinkamai padidėjo 9,4 %, 18,32 % ir 21,78 %, o po 28 parų – 6,25 %, 12,73 % ir 14,62 %. Kiti autoriai (Hu et al., 2014; Musso et al., 2009) nustatė, kad dar didesnis MWCNTs kiekis (0,3–1 % nuo PC kiekio) sumažino gniuždymo stiprį po 28 parų kietėjimo nuo 7 % iki 13,18 %.

Didesnius MWCNTs kiekius (iki 1 % nuo PC kiekio) tyrinėję mokslininkai (Konsta-Gdoutos, 2010; Wang et al., 2013; Siddique & Mehta, 2014) nurodė, kad, tiriant bandinių su didesniu MWCNTs kiekiu SEM nuotraukas, jų struktūroje buvo rasti mikroįtrūkiai ir dėl to mažėja bandinių gniuždymo stipris. Taip pat pastebėta, kad aplink PC grūdelius aglomeravosi MWCNTs. Šie aglomeratai lėmė tik dalinę PC grūdelių hidrataciją ir silpnus hidratacijos metu susidariusių junginių ryšius. Mūsų tyrimais nustatyta, kad bandinyje MWCNTs kiekiui viršijus 0,005 %, gniuždymo stiprio vertė mažėja. Matyti, kad mūsų tyrimai taip pat patvirtina minėtų tyrėjų nuomonę.

3.1.9. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens lenkimo stipriui

Panašias tendencijas dėl gautų gniuždymo stiprio verčių rodo ir PC akmens lenkimo stiprio bandymų rezultatai. Po 2 parų kietėjimo bandinių, turinčių mažesnę MWCNTs kiekį (iki 0,005 %), lenkimo stipris padidėjo iki 33,3 %, o bandinių su didesniu MWCNTs kiekiu (iki 0,5 %), palyginus su kontroliniu bandiniu, sumažėjo 3,4 % ir 13,3 % (3.10 pav.). Po 7 parų kietėjimo kontrolinio bandinio ir bandinių, turinčių mažesnę MWCNTs kiekį, lenkimo stiprio skirtumas siekė 19,5 %, o bandinių, turinčių didesnę MWCNTs kiekį, lenkimo stipris buvo 1,5 % ir 9 % mažesnis už kontrolinio bandinio. Po 28 parų kietėjimo bandinių, turinčių mažesnę MWCNTs kiekį, skirtumas sudarė 17,8 %, bandinių,

kurių MWCNTs kiekis buvo didesnis, lenkimo stipris buvo 2,8 % ir 8,3 % mažesnis nei kontrolinio bandinio.

Kituose tyrimuose su mažesniais MWCNTs kiekiais (0,025–0,1 %) (Konstadoutos et al., 2010a, 2010b; Zou et al., 2015) ir didesniais MWCNTs kiekiais (1 %) lenkimo stiprio rezultatų tendencijos buvo tokios pačios (Hu et al., 2014). Kitų tyrėjų nustatytas optimalus MWCNTs kiekis bandinyje yra 0,08 % (Wang et al., 2013).

3.10 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis cemento akmens bandinių lenkimo stipriui

Fig. 3.10. Flexural strength of cement stone samples, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Mūsų tyrimo rezultatai rodo, kad lenkimo stiprio pokyčių tendencijos atitinka gniuždymo stiprio pokyčius, tačiau lenkimo stiprio padidėjimas / sumažėjimas procentine išraiška buvo didesnis nei gniuždymo.

3.1.10. Daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmens vandens sugėčiai

Bandinių vandens sugerties kinetikos analizė (3.11 pav.) parodė, kad 2 paras kietėjusiuose bandiniuose su MWCNTs kiekiais iki 0,005 %, palyginus su kontroliiniu, vandens sugerties vertės po 30, 60, 90 min. ir 24 h sumažėjo taip: 1,2–10,9 %, 0,6–7,4 %, 0,6–7,5 % ir 1,1–9,1 %. Bandiniuose su 0,5 % MWCNTs vandens sugerties vertės padidėjo 0,6 %, 6,0 %, 7,7 % ir 8,7 %.

3.11 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis 2 paras kietėjusių bandinių vandens sugerties vertėms

Fig. 3.11. Water absorption of 2 days hardened samples, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

28 paras kietėjusiuose bandiniuose vandens sugerties kitimo tendencija buvo panaši (3.12 pav.). MWCNTs kiekis 0,00005–0,005 % po 30, 60, 90 min. ir 24 h mažina vandens sugerties vertes taip: 1,35–6,8 %, 3,2–9,7 %, 2,5–9,6 % ir 2,5–10 %, lyginant su kontroliniu bandiniu. 0,5 % MWCNTs kiekis bandiniuose, lyginant su kontroliniu bandiniu, didina vandens sugertį 2,7 %, 10,9 %, 11,5 % ir 10,6 %.

3.12 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis 28 paras kietėjusių bandinių vandens sugerties vertėms

Fig. 3.12. Water absorption of 28 days hardened samples, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Vandens sugerties tyrimų su mažesniais MWCNTs kiekiais (iki 0,005 %) bandiniuose rezultatus patvirtina kiti tyrėjai (Siddique & Mehta, 2014), teigę, kad MWCNTs sumažino bendrą porų tūrį ir veikė kaip tuštumų užpildas, todėl, pridėjus 0,015–0,045% MWCNTs, vandens sugertis sumažėja. Kiti tyrėjai yra atlikę bandymus su dar didesniais MWCNTs kiekiais (0,5 %, 1 % ir 1,5 %) (Kordkheili et al., 2012). Bandymai parodė, kad vandens sugertis mažėjo. Tačiau mūsų atveju didesnis MWCNTs kiekis (0,05 % ir 0,5 %) sukuria labiau porėtas struktūras ir tai patvirtina UIG tyrimų rezultatai (3.8 pav.).

3.2. Skirtingo tipo cheminių įmaišų poveikis cemento hidratacijai ir savybėms

3.2.1. Cheminių įmaišų tirpalų pH ir elektrinis laidumas

Siekiant geriau įvertinti SP (A), SP (B) ir SP (C) tirpalų savybes, buvo atlikti EC ir pH matavimai. Išmatuoti SP pH ir EC tyrimų rezultatai pateikti 3.2 lentelėje. Išanalizavus lentelės duomenis nustatyta, kad SP (B) turi šarminį, SP (A) – silpnai rūgštinį, o SP (C) – rūgštinį pH. Panašios SP pH vertės nustatytos ir kitame tyrime (Pundienė et al., 2016). Yra žinoma, kad EC priklauso nuo jonų kiekio tirpale. SP (A) turi labai didelę EC vertę, kuri buvo 3,9 karto didesnė už SP (C) ir 2,5 karto didesnė už SP (B). Panašios SP pH vertės nustatytos ir kitame tyrime (Pundienė et al., 2016).

3.2 lentelė. Laboratorijoje išmatuotų plastifikuojančių betono įmaišų pH ir elektrinio laidumo vertės

Table 3.2. Electrical conductivity and pH values of plasticizers obtained in the laboratory

	Plastifikuojančios betono įmaišos žymėjimas		
	SP(A)	SP(B)	SP(C)
pH	6,87	8,10	4,75
EC, mS	10,10	3,86	2,51

Paruošti skirtingų koncentracijų vandeniniai SP tirpalai (3.13 pav. a) rodo panašias tendencijas, kaip ir nustatytos SP savybės, pateiktos 3.2 lentelėje.

3.13 pav. Skirtingų koncentracijų plastifikuojančių betono įmaišų vandeninių tirpalų elektrinio laidumo vertės

Fig. 3.13. Electrical conductivity values of water solutions with different amounts of plasticizers

Tyrimams buvo paruošti skirtingų koncentracijų SP tirpalai ir vienas tirpalas su dviejų SP mišiniu, planuojamu naudoti tolesniuose tyrimuose. Nustatyta, kad didžiausios EC vertės buvo užfiksuotos SP (A), o žemiausios – SP (C) vandens tirpaluose.

3.14 pav. Skirtingų koncentracijų plastifikuojančių betono įmaišų vandeninių tirpalų pH vertės

Fig. 3.14. pH values of water solutions with different amounts of plasticizers

Manoma, kad SP (A) turi aukštą EC dėl didžiausio $R-SO^{-3}$ grupių skaičiaus (Burgos-Montes et al., 2012). Remiantis tyrėjų duomenimis, SP (B) ir SP (C) EC labiausiai priklauso nuo karboksilo grupių COO^{-} skaičiaus ir skirtingos SP (C) atveju polimero architektūros (Plank & Hirsch, 2007), kuriai būdinga didesnė molekulinė masė, mažesnis šoninių grandinių tankis, trumpesnės šoninės grandinės ir mažesnės EC vertės. SP (B) būdinga mažesnė molekulinė masė, ilgesnės šoninės grandinės ir aukštesnės EC vertės. Dviejų SP mišinio (SP (B) (0,1 %) ir SP (C) (0,1 %)) vandeninio tirpalo EC vertės praktiškai atspindi abiejų SP EC verčių sumą, o pH vertė siekia 5,70.

Visų trijų SP vandens tirpalų pH vertė išlieka gana stabili, nepriklausomai nuo SP koncentracijos (3.14 pav.).

3.2.2. Cheminių įmaišų poveikis cemento tešlos sklidumui

Siekiant PC matricai parinkti tinkamiausią SP tipą, buvo atlikti sklidumo tyrimai. Iš karto po PC tešų sumaišymo atlikti tyrimai rodo, kad su mažiausiu (0,1 %) SP kiekiu didžiausios sklidumo vertės pasiektos SP (A) ir SP (C) bandiniuose (3.15 pav.).

3.15 pav. Plastifikuojančių betono įmaišų kiekio ir tipo poveikis cemento tešlos sklidumui

Fig. 3.15. Cement paste spread area, depending on the amount and type of plasticizers

0,2 % ir 0,3 % SP koncentracijos bandinių didžiausias sklidumo vertes pasiekė SP (B) ir SP (C), o SP (A) sklidumas mažėja. Toliau didinant SP koncentraciją iki (0,4 % ir 0,5 %), pastebėtos tendencijos išlieka. Maksimalaus SP kiekio (iki 0,6 %) PC tešloje tyrimai parodė, kad bandinių su SP (B) ir SP (C) sklidumas šiek tiek sumažėjo, o bandinio su SP (A) sklidumas – ženkliai. Šie rezultatai rodo, kad PC tešloje esant nedideliame SP kiekiui, sudėtinga įvertinti, kuris SP tipas yra

geriausias, nes sklidumo vertės skiriasi mažai. Žemos SP (A) sklidumo vertės gali būti paaiškintos tuo, kad tiek SP (A) sulfonatų grupės, tiek sulfatų jonai, esantys PC tešloje, kaip nurodo autoriai (Mikanovic & Jolicoeur, 2008), gali reaguoti su ($C_3A + C_4AF$) fazėmis ir sudaryti etringitą arba analogiškus hidratacijos produktus. Šių reakcijų metu susidaro dideli adatų pavidalo etringito kristalai, kurie mažina PC tešlos sklidumą.

3.2.3. Cheminių įmaišų poveikis cemento tešlos dinaminei klampai ir temperatūrai

Siekiant papildyti sklidumo bandymus, buvo atlikti PC tešlų su tais pačiais SP kiekiais klampos ir temperatūros pokyčių matavimai 30 min. laikotarpiu (sudėty pateiktos 2.7 lentelėje). Palyginus kontrolinio bandinio K-0 klampą, pastebėta, kad bandinyje (3.16 pav.) su 0,2 % SP(A) (vandens tirpalo EC vertė $1295 \mu S/cm$) klampa mažėja tik trumpuoju laikotarpiu iki 5 min.

3.16 pav. Plastifikuojančios betono įmaišos (A) kiekio poveikis cemento tešlų klampai
Fig. 3.16. Cement paste viscosity depending on plasticizer (A)

SP (A) kiekio didinimas PC tešloje nuo 0,4 % iki 0,6 % (vandens tirpalo EC padidėjo nuo 2392 iki $3478 \mu S/cm$) iš karto padidino klampą, o maksimali klampos vertė ($12\,000 \text{ MPa}\cdot\text{s}$) buvo pasiekta po 5–10 min. Matome, kad didesnis SP (A) kiekis blogina PC tešlos reologines savybes. Tai sutampa su kitų straipsnių apžvalgomis (Bishop & Barron, 2006; Sakai et al., 2003), kuriuose rašoma, kad padidėjus sulfato jonų koncentracijai, PC tešlos sklidumas mažėja. SP (A) paspartina etringito susidarymą, todėl ir sumažėja PC tešlos sklidumas.

Užfiksuoti temperatūros pokyčiai PC tešlose (3.18 pav.) koreliuoja su klampos tyrimų rezultatais. Kuo didesnis SP (A) kiekis PC tešloje, tuo žemesnė tešlos temperatūra. Tačiau po 5 min. pastebėtas reikšmingas 4–6 °C temperatūros pakilimas tešloje su didesniu SP (A) kiekiu. Šis temperatūros šuolis tiesiogiai susijęs su etringito susidarymu ir didėjančia klampa. Literatūroje pažymėta (Bishop & Barron, 2006), kad SP (A) sukelia greitą temperatūros pakilimą PC tešloje iš karto po sumaišymo. Autoriai nurodo, kad tai susiję su greita PC aluminatinės fazės reakcija, dėl kurios pagreitinėja etringito adatų struktūros susidarymas.

PC tešlų su SP (C) (joms būdingos mažos EC vertės vandens tirpale (3.17 pav.) klampa yra perpus mažesnė, palyginti su PC tešlomis, kuriose buvo naudotas SP (A) (3.16 pav.). Matome, kad sudėtyse pakanka 0,2 % kiekio šio SP (kurio EC vertė 310 $\mu\text{S}/\text{cm}$) žemai klampai užtikrinti, nes didesni SP (C) kiekiai reikšmingo poveikio klampai neturi. Literatūroje teigiama (Kim et al., 2014), kad polikarboksilato pagrindu pagamintas SP, kuris gali turėti iki trijų kartų didesnę molekulinę masę ir ilgesnę šoninę grandinę, palyginti su poliakrilato pagrindu pagamintais SP, ilgą laiką gali užtikrinti mažas klampos vertes. Svarbu pažymėti, kad polikarboksilatai daugiausia sulėtina mineralo alito tirpimą (Plank et al., 2012, 2009; Tian et al., 2019). Šį poveikį gali paaiškinti rūgštinis šio SP pH.

3.17 pav. Plastifikuojančių betono įmaišų (B) ir (C) kiekio poveikis cemento tešlų klampai

Fig. 3.17. Cement paste viscosity depending on plasticizers (B) and (C)

Visos tešlos su SP(C), palyginus su kontroline be SP, matavimo pradžioje turėjo žemesnes temperatūras (3.18 pav.). Tačiau tešlų, turinčių 0,2 % ir 0,4 % SP (C), temperatūra buvo labai panaši, o žemiausia pastebėta tešloje su 0,6 %

SP (C). Pažymėtina, kad tik tešloje su 0,6% SP (C) pastebėtas temperatūros pakilimas per pirmąsias 5 min. Šis temperatūros pakilimas atspindi tešlų klampos kreivėse, kuriose klampa staigiai padidėja. Šie rezultatai patvirtina, kad didesnis SP (C) kiekis ir atitinkamai didesnis jonų kiekis (vandens tirpalo EC pasiekia 838 $\mu\text{S}/\text{cm}$) sukelia aktyvesnę reakciją su C_3A , tada susidaro etringitas ir atitinkamai auga klampa.

PC tešlų su SP (B) (3.17 pav.) klampos vertės yra šiek tiek didesnės nei tešloje su SP (C), tačiau pokyčiai yra labai panašūs. Nepaisant to, tešlose su SP (B) temperatūros svyravimai (3.18 pav.) yra skirtingi ir panašesni į rezultatus, gautus bandant tešlas su SP (A). SP (B) kiekis (0,2 %) pradinę tešlos temperatūrą mažina, o didesnis kiekis (0,4–0,6 %) jau pradeda didinti. Kuo didesnis SP (B) kiekis PC tešloje, tuo aukštesnė tešlos temperatūra. Galimai dėl didesnės SP (B) EC vertės – iki 1480 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kai SP (B) kiekis vandens tirpale yra 0,6 % ir atitinkamai didesnės jonų koncentracijos, PC tešlos temperatūra yra aukštesnė nei PC tešloje su tokiu pat 0,6 % SP (C) kiekiu. Šis ryšys matomas klampos kitimo kreivėje. SP (B) sandarą sudarančios (Plank et al., 2009) trumpesnė pagrindinė grandinė ir ilgesnės šoninės grandinės, kurios yra atsakingos už jonų koncentraciją tirpale, PC tešloje daro šiek tiek trumpesnį plastifikuojantį poveikį. Remiantis kitu tyrimu (Tian et al., 2019), didesnė joninių funkcinių grupių koncentracija vandeninėje fazėje pristabdo PC tešlos kietėjimą.

Išsami temperatūros pokyčių PC tešlose su skirtingais SP kiekiais analizė pateikta 3.19 paveiksle.

3.18 pav. Plastifikuojančių betono įmaišų kiekio ir tipo poveikis cemento tešlų temperatūrai

Fig. 3.18. Cement paste temperature depending on amount and type of plasticizers

3.19 pav. Plastifikuojančių betono įmaišų kiekio ir tipo poveikis cemento testų temperatūros pokyčiams po 5 min.

Fig. 3.19. Cement paste temperature changes, depending on the amount and type of plasticizers after 5 minutes

Jame parodyti lyginamieji PC testos temperatūros pokyčiai po pirmųjų 5 min., palyginti su kontroline PC testla be SP. Aiškiai matyti, kad SP (A) labai skirtingai veikia PC testos temperatūrą, palyginus su SP (C) ir SP (B). Didinant SP (A) kiekį PC testloje, jos temperatūra (taip pat jos klampa) nuosekliai didėja – iki 3,3 °C, palyginti su kontroline PC testla, o SP (C) ir SP (B) veikia skirtingai, t. y. PC testos temperatūrą ir klampą abu SP mažina. Temperatūra PC testlose su minėtais SP maksimaliai sumažėja 1,5 °C.

Galima daryti išvadą, kad vien sklidumo tyrimų, atliktų iškart sumaišius PC testlas, nepakanka objektyviam efektyviausio SP tipo įvertinimui. Atlikti PC testų klampos ir temperatūros pokyčių laike tyrimai ir duomenų analizė suteikia papildomų žinių apie skirtingų SP poveikį PC testų reologinėms savybėms.

3.3. Cheminių įmaišų ir daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento akmeniui

Norint pagerinti cemento akmens mechanines savybes, į cemento testlą kartu su SP buvo įdėta 0,005 % (nuo cemento kiekio) MWCNTs (sudėtyms pateiktos 2.8 lentelėje). Šis kiekis pasirinktas remiantis 3.1 skyriaus tyrimais. MWCNTs tirpalo EC ir pH duomenys pateikti 3.1 lentelėje. Taip pat parinkta sudėtis su SP mišiniu (S P(B) ir SP (C)). Šis SP mišinys buvo pasirinktas todėl, kad literatūroje (Plank et al., 2009) rasta duomenų apie efektyvų abiejų tipų SP mišinių su nanopriedais naudojimą. SP (B) ir SP (C) kiekis mišinyje buvo lygus, t. y. po 0,1 %. Bendras jų kiekis mišinyje sudaro 0,2 %.

Cemento tešlų su MWCNTs ir SP charakteristikoms apibūdinti buvo atlikti EC, klampos, ultragarso impulsų greičio (UIG), EXO procesų tyrimai. Taip pat buvo atlikti jau sukietėjusio cemento akmens DTA termografiniai ir mechaninių savybių tyrimai.

3.3.1. Cemento tešlų konduktometrijos tyrimai

Siekiant geriau įvertinti pasirinkto vienodo SP (A), SP (B) ir SP (C) kiekio (0,2 %), taip pat ir MWCNTs poveikį cemento tešlų EC pokyčiams, buvo atlikti cemento tešlų be MWCNTs ir su MWCNTs matavimai 40 min. laikotarpiu. Didelis ir greitas EC padidėjimas šiuo laikotarpiu apibūdina cemento mineralų tirpimo ir jonų perėjimo į tirpalą procesą.

Šiuo svarbiu laiko periodu SP ir nanopriedai daro didžiausią poveikį EC pokyčiams, nes vėlesniuose etapuose, susidarius kristalų hidratams, kai yra jonų pusiausvyra tirpale, EC vertės stabilizuojasi. Manoma, kad EC stabilizavimasis atspindi kristalų hidratų augimo pradžią (Burgos-Montes et al., 2012).

Kaip matyti 3.20 paveiksle, kontrolinės tešlos be SP EC vertės yra aukščiausios per visą matavimo laikotarpį. SP daro įtaką cemento mineralų tirpimo procesui iškart po sumaišymo, fiksuojamas EC mažėjimas. Vienodas SP kiekis skirtingai veikia cemento mineralų perėjimo į tirpalą eigą. Aukščiausia PC tešlos EC vertė, t. y. 17,81 mS/cm, buvo nustatyta tešloje be SP. Cemento mineralų perėjimą į tirpalą mažiausiai stabdo SP (C), o labiausiai lėtina SP (A). Tešloje su SP (A) EC vos siekia 15 mS/cm. Tešlos su SP (B) EC vertė pasiekia 16,6 mS/cm, o tešloje su SP mišiniu – 16,3 mS/cm.

3.20 pav. Cemento tešlų su plastifikuojančiomis betono įmaišomis elektrinio laidumo pokyčiai

Fig. 3.20. Electrical conductivity changes of cement pastes with plasticizers and multi-walled carbon nano tubes

Mažiausios EC vertės tešloje su SP (A) gali būti paaiškintos sulfonatų reakcija su C_3A . Kai SP (A) patenka į cemento tešlą, sulfonatų jonai iškart reaguoja su aliuminatine faze taip prisijungdami prie etringito susidarymo, todėl EC vertės ir yra mažesnės. Taip pat yra žinoma, kad SP blokuoja cemento mineralų jonų perėjimą į tirpalą.

EC tešloje labiausiai auga per pirmąsias 15–20 min., o vėliau stabilizuojasi. Tešlose su SP (A) ir SP (B), kurių EC vertės vandens tirpaluose yra didesnės, būdingos panašios EC augimo kreivės.

Kaip matyti 3.21 paveiksle, MWCNTs, kuriems yra būdingos žemos EC vertės vandens tirpaluose, labai sulėtina cemento mineralų jonų perėjimą į tirpalą. Iš karto po sumaišymo visų tešlų su MWCNTs EC vertės yra kur kas mažesnės nei tešlose be MWCNTs. Palyginus su kontroline tešla K-0 (be SP), pasižyminčia aukščiausią EC verte, NK tešlos EC sumažėja 16,2 % ir siekia 15 mS/cm. Kitų tyrėjų rezultatai (Crachereau et al., 2001) rodo, kad karboksilmetilceliuliozė, kuri yra MWCNTs granulių rišiklis, yra silpna rūgštis, galinti sumažinti cemento mineralų jonų perėjimą į tirpalą. Karpovos (2020) atlikti cementinės tešlos su karboksilmetilceliuliozės priedu kalorimetriniai tyrimai patvirtina šią prielaidą. Tyrimais nustatyta, kad karboksilmetilceliuliozė smarkiai lėtina cemento mineralų hidrataciją ir stabdo cemento mineralų jonų perėjimą į tirpalą. Taip pat tam gali turėti įtakos MWCNTs sandara. MWCNTs vamzdeliai gali dengti cemento dalelių paviršių ir blokuoti cemento mineralų perėjimą į tirpalą.

3.21 pav. Cemento tešlų su plastifikuojančiomis betono įmaišomis ir daugiasieniais anglies nano vamzdeliais elektrinio laidumo pokyčiai

Fig. 3.21. Electrical conductivity changes of cement pastes with plasticizers and multi-walled carbon nano tubes

EC sumažėjimas tešlose NC ir NB (su SP (C) ir SP (B)), lyginant su tešlomis be MWCNTs, svyruoja 18–21,8 % ir atitinkamai siekia 14,7 mS/cm bei 14 mS/cm. Tešlos N (B+C) su SP mišiniu EC mažėja 23,5 %, o jos EC pasiekia 13,7 mS/cm. Tešlos NA EC mažėja 26,3 % ir EC siekia 13,2 mS/cm. Matome, kad EC didėja šiek tiek vėliau, po 25–30 min., tačiau bendras EC pokyčių pobūdis tešlose su MWCNTs išlieka panašus į anksčiau aprašytą (3.20 pav.) SP poveikį PC tešlų EC vertėms.

3.3.2. Cemento tešlų reologinių savybių tyrimai

Buvo atlikti anksčiau minėtų tešlų be ir su MWCNTs dinaminės klampos ir temperatūros pokyčio laikui einant matavimai. Ankstesniais tyrimais (Leonavičius et al., 2018) buvo nustatyta, kad, didinant MWCNTs kiekį tirpale (3.1 lentelė), tirpalo klampa didėja. Panašūs pastebėjimai pateikti Karpovos (2020) darbe, kuriame nustatyta, kad, didinant MWCNTs priedo kiekį cemento tešloje nuo 0 iki 0,24 % (nuo cemento kiekio), tešlos plastinė klampa didėja.

3.22 pav. Cemento tešlų su plastifikuojančiomis betono įmaišomis ir daugiasieniais anglies nano vamzdeliais klamos pokyčiai

Fig. 3.22. Cement pastes with plasticizers and multi-walled carbon nano tubes viscosity changes

Tačiau, palyginus gautus klamos tyrimų rezultatus (3.22 pav.) su tešlų be MWCNTs (3.16 ir 3.17 pav.) rezultatais, matyti, kad MWCNTs mažina pradinės klamos vertes tik kontrolinėje (NK) ir NA tešlose. Priešingai nei NK ir NA atveju, MWCNTs priedas didina NC ir NB tešlų pradinės klamos vertes iki 20–30 %. Tai gali būti dėl karboksimetilceliuliozės arba MWCNTs sandaros (nano-

vamzdelių) poveikio. Tirpale esantys nanovamzdeliai, kurių gijų ilgis pagal duotus parametrus yra 100–10000 nm, pasklinda (Konsta-Gdoutos et al., 2010a) ant cemento dalelių paviršiaus. Apie šį reiškinį buvo aprašyta (Liebscher, Lange et al., 2017), kur nurodoma, kad nanovamzdelių paviršiai gali prisitvirtinti prie cemento dalelių vandeniniame tirpale ir taip sumažinti vandens patekimą į cemento paviršių, kaip ir buvo pastebėta NK bandinio atveju.

Karboksimetilceliuliozės 0,29 % (nuo cemento kiekio) poveikis cemento tešlai buvo tirtas Karpovos (2020) darbe. Tyrimai parodė, kad šios tešlos plastinė klampa buvo beveik perpus mažesnė nei cemento tešlos su 0,24 % (nuo cemento kiekio) MWCNTs. Tai rodo, kad MWCNTs, palyginti su karboksimetilceliulioze, padidina cemento tešlos plastinę klampą.

Po 30 min. klampa reikšmingai padidėjo tik NA tešloje su SP (A) ir MWCNTs (3.22 pav.). Skirtumas tarp kontrolinio NK ir NA tešlų yra 320 MPa·s. Naujai susidarę junginiai (etringitas ir kiti) sąveikauja su MWCNTs aglomeratais, kaip aprašyta Liebscher, Lange, et al. (2017), ir padidina klampą. Karpova (2020) tyrime taip pažymėjo, kad cemento tešlose su MWCNTs ir SP(A) plastinė klampa padidėja, kai MWCNTs kiekis yra 0,24 % (nuo cemento kiekio).

3.23 pav. Cemento tešlų su plastifikuojančiomis betono įmaišomis ir daugiasieniais anglies nano vamzdeliais temperatūros pokyčiai

Fig. 3.23. Cement pastes with plasticizers and multi-walled carbon nano tubes temperature changes

Palyginti su NK tešlos klampa, tešlose NC ir NB, kuriose SP (C) ir SP (B) sąveikauja su MWCNTs, tešlų klampa sumažėja apytiksliai 130 MPa·s ir tarp abiejų tešlų klamos verčių praktiškai nėra skirtumo. Palyginus su NK tešlos klampa, labiausiai dėl sąveikos su MWCNTs sumažėjo N(B+C) tešlos klampa (maždaug perpus), kurioje buvo naudotas SP mišinys. Akivaizdu, kad abiejų SP

derinys sąveikoje su MWCNTs užtikrina efektyvesnę sterinės stūmos efektą ir MWCNTs dispersiją. Tačiau Karpovos (2020) tyrimuose gauti priešingi rezultatai, rodantys, kad, didinant MWCNTs kiekį cemento tešlose su SP(C) nuo 0 iki 0,12 % (nuo cemento kiekio), tešlų plastinė klampa gerokai didėja.

Temperatūros matavimai paaiškina MWCNTs ir SP poveikį cemento hidratacijos procesams ir sklidumo rezultatus. Išbandytų tešlų temperatūros pokyčiai (3.23 pav.) rodo, kad iškart po sumaišymo visų bandinių tešlos temperatūra, palyginus su kontroliniu bandiniu NK, yra žemesnė. Tačiau po 5 min. NA tešlos su SP (A) temperatūra pakilo 2 °C, NB tešlos su SP (B) nepakito, o likusių tešlų bandinių (NC, N (B+C)) temperatūra sumažėjo. Tolesni tyrimai parodė, kad temperatūra sumažėjo visose tešlose, tačiau NA tešlos su SP (A) temperatūra išliko 2 °C aukštesnė nei NK, o NB tešlos su SP(B) po 20–30 min. nuo sumaišymo pradžios buvo 0,3 °C aukštesnė nei NK tešlos bandinio.

3.3.3. Cemento tešlų struktūros vystymasis

Norint išsiaiškinti, kaip SP ir MWCNTs sąveika veikia cemento kietėjimo procesus ir struktūros susidarymą ankstyvuoju kietėjimo laikotarpiu (per 24 h), buvo atlikti PC tešlos su MWCNTs ir SP ultragarso impulso greičio (UIG) tyrimai (3.24 pav.). Daugelis mokslininkų (Cui et al., 2017; Reinhardt & Grosse, 2004; Robeyst et al., 2008; Smith et al., 2002; Trtnik et al., 2008) nurodė, kad ultragarso tyrimo metodas gali būti labai efektyvus stebint PC tešlos hidratacijos ir struktūros susidarymą. Hidratacijos eiga apibūdinama trimis etapais. 1-as – kai UIG tešlose nesikeičia (indukcijos laikotarpis paprastai yra 3–4 h); 2-as – kai UIG bandinyje smarkiai padidėja dėl spartaus hidratų nusodinimo ir perėjimo iš amorfinės į kristalinę formą (Smith et al., 2002; Trtnik et al., 2008), kai tešla ima stingti (greitas struktūros susidarymo laikotarpis, iki 24 h); 3-ias – UIG bandinyje lėtai didėja ir stabilizuojasi, bandinyje susidaro hidratacijos produktų karkasas ir bandinys yra visiškai sukietėjęs.

Rezultatai rodo, kad šviežios NA tešlos indukcijos periodas yra trumpiausias – apie 1,8 h, o kontrolinės tešlos NK indukcijos periodas yra šiek tiek ilgesnis – 2,7 h. Šie rezultatai gerai koreliuoja su rezultatais, gautais tiriant šių tešlų klampą. Į PC tešlą įdėjus SP (C), SP (B) ir SP mišinį, sąveikaujant su MWCNTs cemento mineralų jonų ir hidratacijos produktai pereina į tirpalą lėčiau, sulėtėja struktūros išsivystymas ir indukcijos periodo trukmė pratęsiama atitinkamai iki 3,3 h, 3,9 h ir 4,9 h. Staigiai UIG vertės padidėja po indukcinio periodo, o po 12–14 h UIG vertės didėja lėtai.

3.24 pav. Plastifikuojančių betono įmaišų ir daugiasienių anglies nano vamzdelių sąveikos įtaka cemento tešlų ultragarso impulso sklaidimo greičiui priklausomai nuo laiko

Fig. 3.24. Plasticizers and multi-walled carbon nano tubes impact to ultrasound pulse velocity changes in the cement pastes depending on time

Kaip matyti, SP mišinys, palyginti su atskirai naudojamais SP (B) ir SP (C), greitina struktūros susidarymą sparčios naujų kristalizacijos metu, ir tai rodo UIG vertės po 15 h, kai jos šioje tešloje didėja greičiau nei kitose. Mažiausios UIG vertės yra NA ir NC sudėčių bandiniuose. Po 24 h kietėjimo didžiausios UIG vertės yra N(B + C) (3605 m/s), o mažiausios – NC (3305 m/s) bandiniuose.

3.3.4. Cemento tešlų hidratacijos procesų tyrimai

Cemento hidratacijos procesų, atspindinčių egzoterminės reakcijos (EXO) temperatūros pokyčiuose, tyrimai rodo, kad SP(A), nepaisant silpnai rūgštinio pH, NA tešloje pagreitina hidratacijos procesą beveik 1,3 h (3.25 ir 3.26 pav.), palyginus su kontroline NK tešla.

Tai patvirtina ankstesnius samprotavimus ir tyrimų rezultatus, kad SP (A) sulfato grupės aktyviai reaguoja su C_3A ir skatina greitesnę hidrataciją. Maksimali EXO temperatūra NA tešloje buvo pasiekta po 5,3 val., tačiau siekė tik 78 °C, o tai yra 13,4 % mažiau nei kontrolinėje NK tešloje. Maksimali EXO temperatūra – 90 °C NK tešloje buvo pasiekta po 6,67 val. SP mišinys ir SP (B) sumažina N(B + C) ir NB tešlų EXO temperatūrą iki 88 °C ir prailgina PC hidratacijos procesą atitinkamai iki 7,5 ir 8 val. Maksimalų EXO laiką labiausiai prailgina SP (C), nes NC tešloje jis pasiekiamas po 8,83 val., o temperatūra atitinkamai siekia 90 °C.

3.25 pav. Plastifikuojančių betono įmaišų ir daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento tešlų egzoterminės reakcijos temperatūros parametrams priklausomai nuo laiko

Fig. 3.25. Plasticizers and multi-walled carbon nano tubes impact to exothermic reaction temperature progress in the cement pastes depending on time

3.26 pav. Plastifikuojančių betono įmaišų ir daugiasienių anglies nano vamzdelių poveikis cemento tešlų egzoterminės reakcijos temperatūrai ir laikui

Fig. 3.26. Plasticizers and multi-walled carbon nano tubes impact to exothermic reaction temperature and time in the cement pastes

Apibendrinant galima pasakyti, kad SP (A), sąveikaudamas su MWCNTs, žymiai pagreitina, o SP (C) ir SP (B) – sulėtina PC teslų hidratacijos procesą.

3.3.5. Cemento akmens rentgenografiniai tyrimai

Sukietėjusių cemento akmens NK, NA, NB, NC ir N (B+C) bandinių mineralinė sudėtis po 28 parų kietėjimo buvo įvertinta XRD analizės metodu (3.27 pav.). Visuose tirtuose bandiniuose buvo nustatyti pagrindiniai PC hidratacijos produktai: etringitas, portlanditas, monokarboaluminatas, kalcio silikato hidratas, kalcitas, belitas, alitas.

3.27 pav. Cemento akmens rentgenografinė analizė: Δ – etringitas, ⊗ – portlanditas, C – kalcitas, # – C₂S, ◆ – C₃S, * – CSH

Fig. 3.27. X-Ray diffraction analysis of cement stone. Key: Δ – ettringite, ⊗ – portlandite, C – calcite, # – C₂S, ◆ – C₃S, * – CSH

Tačiau pastebėta, kad NA bandinyje, palyginti su likusiais, susidaro daug daugiau etringito, kurio smailių intensyvumas yra didesnis nei atitinkamų NK, NB, NC ir N (B + C) etringito smailių intensyvumas. NA bandinyje portlandito smailės intensyvumas yra šiek tiek mažesnis, palyginti su kitais minėtais bandiniais. Yra žinoma, kad PC hidratacijos metu C₃A reaguoja su sulfato jonais (Zhang et al., 2008). Į bandinius įdėjus SP (A), jo sulfonatų grupės ir PC mineralų sulfato jonai reaguoja su aluminatine faze ir susidaro didesnis etringito kiekis (Mikanovic & Jolicoeur, 2008).

3.28 pav. 28 paras kietėjusio cemento akmens su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir plastifikuojančiomis betono įmaišomis termografinės kreivės

Fig. 3.28. DTA curves for cement stone with multi-walled carbon nano tubes and plasticizers after 28 days of curing

Apibendrinant NB, NC ir N (B + C) bandinių XRD analizės duomenis, pastebėta, kad skirtumai tarp jų yra nedideli, išsiskiria tik N (B + C) bandinio portlandito smailės pikas, kurio intensyvumas yra šiek tiek didesnis. Rentgenografinės analizės rezultatai buvo patvirtinti terminės analizės tyrimais (3.28 pav.).

3.3.6. Cemento akmens termografiniai tyrimai

Po 28 parų kietėjimo buvo atlikta bandinių NK, NA, NB, NC ir N (B + C), DTA analizė. DTA kreivėse (3.28 pav.) matomi trys pagrindiniai endoterminiai efektai, kurių metu fiksuojami didesni masės nuostoliai (3.29 pav.).

3.29 pav. 28 paras kietėjusių bandinių su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir plastifikuojančiomis betono įmaišomis masės nuostolių kreivės

Fig. 3.29. Mass loss curves for specimens with multi-walled carbon nano tubes and plasticizers after 28 days of curing

Masės nuostoliai iki 450 °C temperatūros atsiranda dėl laisvojo vandens pašalinimo (Chen, 2015; Stepkowska, 2006) ir dėl hidratinio vandens praradimo, kai kalcio hidroaluminatai, etringitas, monokarboaluminatai bei kalcio silikato hidratas praranda hidratinį vandenį (Gabrovšek et al., 2008; Hartman et al., 2006; Zhou & Glasser, 2001). Pirmas dvigubas endoterminis efektas fiksuojamas 96–220 °C temperatūros diapazone, gali būti susietas su etringito (160–180 °C), kalcio silikato hidrato, kalcio hidroaluminatų skilimu (Ashraf et al., 2009; Payá et al., 2003; Sha et al., 1999). Kaip matyti 3.28 paveiksle, NA bandinyje dėl etringito skilimo ši smailė yra ryškesnė nei kituose bandiniuose. Temperatūros intervale nuo 450 iki 550 °C vyksta portlandito Ca(OH)_2 , o apie 730 °C – karbonatų skilimas.

Atlikti TG tyrimai rodo skirtingą hidratų kiekį bandiniuose (3.29 pav.). Masės nuostoliai, susiję su nesurištojo vandens išsiskyrimu ir etringito, monosulfoaluminato bei CSH tipo fazių hidratų dehidratacija, buvo nustatyti iki 450 °C ribos (3.30 pav.).

3.30 pav. 28 paras kietėjusių bandinių su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir skirtingomis plastifikuojančiomis betono įmaišomis masės nuostoliai iki 450 °C

Fig. 3.30. Mass losses in 28 days hardened specimens with different plasticizers and multi-walled carbon nano tubes at temperature range up to 450 °C

Palyginus su kontroliniu NK bandiniu, išskyrus NA bandinį, masės nuostoliai padidėja, ypač sudėtyse N (B+C) ir NB. Nustatyta, kad N (B+C) bandinio masės nuostoliai yra apytiksliai 4,6 % didesni už NB masės nuostolius ir 8 % – už NK bandinius. Masės nuostoliai NA sudėtyje yra gerokai (apie 7,5 %) mažesni už kontrolinio NK bandinio. Šis rezultatas rodo, kad SP (A), sąveikaudamas su MWCNTs, smarkiai sumažina cemento hidratacijos laipsnį.

3.31 pav. 28 paras kietėjusių bandinių su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir skirtingomis plastifikuojančiomis betono įmaišomis masės nuostoliai 450–500 °C intervale

Fig. 3.31. Mass losses in 28 days hardened specimens with different plasticizers and multi-walled carbon nano tubes at temperature range 450–500 °C

Palyginus su kontroliniu NK ir NA bandiniais, masės nuostoliai, fiksuojami $\text{Ca}(\text{OH})_2$ skilimo metu, taip pat yra daug didesni bandiniuose NB ir NC (3.31 pav.). Didžiausias masės nuostolis nustatytas N (B + C) bandinyje.

Masės nuostolis yra 19 % didesnis nei artimiausiame pagal masės nuostolių vertes bandinyje NB. Šie rezultatai įrodo, kad SP mišinys veikia PC hidratacijos procesus ir skatina susidaryti didesnę hidratų kiekį negu sudėtyse su pavieniais SP. Apibendrinant duomenis, pastebėta, kad bandinys su SP mišiniu (N (B + C)) turėjo didžiausias masės nuostolių vertes visuose temperatūros intervaluose, susijusiuose su dehidratacijos procesais. Šie DTA/TG ir masės kreivių sąryšiai buvo patvirtinti atlikus gniuždymo stiprio tyrimus.

3.3.7. Cemento akmens mechaninių savybių tyrimai

MWCNTs ir SP įmaišų įtakos bandinių gniuždymo stipriui nustatyti buvo suformuoti vienodo sklidumo, tačiau atitinkamai skirtingo V/C santykio bandiniai (sudėtys pateiktos 2.8 lentelėje). Po 2 kietėjimo parų atlikti tyrimai parodė, kad kontrolinio bandinio (WN), sudėtyje neturinčio SP, gniuždymo stiprio vertė buvo mažiausia – 66 MPa (3.32 pav.).

3.32 pav. Plastifikuojančių betono įmaišų ir daugiasienių anglies nano vamzdelių įtaka cemento akmens gniuždymo stipriui

Fig. 3.32. Plasticizers and multi-walled carbon nano tubes impact to the compressive strength of specimens

Didžiausias gniuždymo stiprio didėjimas (16 %), palyginti su kontroliniu bandiniu, nustatytas bandiniuose su SP mišiniu (WN (B+C)). Bandinių su SP (A), SP (B) ir SP (C) gniuždymo stipris, palyginus su kontroliniu bandiniu, padidėjo 3 %, 8 % ir 9 %. Tos pačios tendencijos buvo stebimos ir po 7 parų kietėjimo.

Kontroliniame bandinyje WN gniuždymo stipris pasiekė 81 MPa vertę, o bandiniuose su SP mišiniu gniuždymo stipris yra 17,3 % didesnis. Bandinių su SP (A), SP (B) ir SP (C) gniuždymo stipris padidėjo atitinkamai 1,2 %, 7,4 % ir 9,8 %. Po 28 parų kietėjimo kontrolinių bandinių gniuždymo stipris siekė 87 MPa. Bandinių su SP (A), SP (B) ir SP(C) gniuždymo stipris padidėjo atitinkamai 2,3 %, 12,6 % ir 14,9 %, o bandinių su SP mišiniu – net 32,2 %. Tos pačios tendencijos naudojant SP mišinį pastebėtos ir kituose tyrimuose (Demidova-Buizininė & Pundienė, 2015; Johann Plank et al., 2009). Atlikti tyrimai parodė, kad po 28 parų kietėjimo tokių bandinių gniuždymo stipris apytiksliai padidėjo 10–15 %, nes buvo sumažintas vandens kiekis sudėtyje, taip pat susidarė daugiau hidratacijos produktų.

Atliekant lenkimo stiprio bandymus buvo gauti skirtingi rezultatai. Geriausi rezultatai buvo gauti naudojant WNA sudėtį su SP (A) (3.33 pav.). Palyginus su kontroliniu bandiniu WN, lenkimo stipris bandinyje WNA su SP (A) padidėja po 2, 7 ir 28 parų kietėjimo atitinkamai 8 %, 3 % ir 7 %. Bandiniuose WNB su SP (B), WN (B+C) su SP mišiniu ir bandinyje WNC su SP (C) stipris lenkiant padidėjo 5,1–8,6 intervale po 2 parų kietėjimo, 0,9–1,6 % po 7 parų ir 2–6 % po 28 parų kietėjimo.

3.33 pav. Plastifikuojančių betono įmaišų ir daugiasienių anglies nano vamzdelių įtaka bandinių lenkimo stipriui

Fig. 3.33. Plasticizers and multi-walled carbon nano tubes impact to flexural strength of specimens

Šie rezultatai rodo, kad galimai dėl etringito ir nanovamzdelių mechaninės sąveikos, kai etringito adatėlėse susipina nanovamzdeliai, WNA atsiranda MWCNTs armavimo efektas.

3.4. Daugiasienių anglies nano vamzdelių, plastifikuojančių betono įmaišų mišinio ir orą įtraukiančios įmaišos poveikio cementinei matricai tyrimai

Kitu etapu buvo tyrinėjamas OIP kiekio poveikis bandiniams su SP ir MWCNTs. Šiuo tikslu buvo suformuotos sudėtys su SP, skirtingais MWCNTs kiekiais ir, remiantis literatūros šaltiniais bei gamintojo nurodymais, parinktu OIP kiekiu.

3.4.1. Cementinės matricos reologinės savybės

Abiejų įmaišų (SP mišinio ir OIP) ir MWCNTs sąveikos cemento tešloje rezultatas pateiktas 3.34 paveiksle. Matome, kad OIP įmaiša M-0SA tešloje (be MWCNTs priedo) padidina pradinę klampą, lyginant su tešla tik su SP mišiniu. Matavimo pabaigoje klampa didėja iki 4750 MPa·s. Tokį poveikį patvirtina ir kitų mokslininkų tyrimai (Šeputytė-Jucikė, 2016; Sinica, 2001). Priešingai nei tešloje vien su SP ir MWCNTs, dėl OIP sąveikos su šiais priedais klampa didėja.

3.34 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis cemento tešlų su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukiančia įmaiša, klampai

Fig. 3.34. Cement pastes with plasticizers blend and air-entraining viscosity, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Lyginant sudėčių M-1SA ir M-2SA tešlas, turinčias OIP, su tešlomis, turinčiomis mažiausius MWCNTs kiekius (0,00005 ir 0,0005 %) ir SP mišinį

(3.22 pav.), matyti, kad tešlų pradinė klampa didėja nuo 1,5 iki 2,3 karto, tačiau jau po 4–7 min. klampa sparčiai kyla ir po 30 min. pasiekia 5300 ir 7980 MPa-s vertę, o tai yra 2,3 ir 3,6 karto daugiau nei bandinių be OIP.

M-3SA, M-4SA, ir M-5SA sudėčių tešloms buvo nustatytos aukščiausios 1200–1280 MPa-s pradinės klamos vertės, kurios po 4–6 min. jau buvo išaugusios dvigubai. Tačiau MWCNTs kiekio poveikis klamos augimui yra skirtingas. M-3SA ir M-4SA tešlose didėjantis MWCNTs greitai didina klampą, ir maksimali prietaiso klamos matavimo riba (12 000 MPa-s) pasiekama po 22 ir 17 min. M-5SA tešloje klamos didėjimo tempai ne tokie greiti. Maksimali klampa šios sudėties tešloje pasiekama po 26 min. Šie rezultatai patvirtina, kad sąveikaujant su OIP yra tik tam tikras MWCNTs (0,005–0,05 %) kiekis, su kuriuo per trumpiausią laiką pasiekama didžiausia klamos vertė. Didėjant MWCNTs kiekiui PC tešloje, OIP kartu su MWCNTs sudaro burbuliukų ir plaušelių struktūrą, didinančią klampą.

3.4.2. Cementinės matricos tankis

Sukietėjusio kontrolinio M-0SA bandinio tankis siekia 1550 kg/m^3 (3.35 pav.). Didinant MWCNTs kiekį (nuo 0,00005 iki 0,5 %) bandinių tankis, lyginant su M-0SA bandiniu, mažėja atitinkamai 3,3 %, 7,1 %, 10,1 %, 11,2 % ir 10,1 %. Didinant MWCNTs kiekį iki 0,05 %, tankis mažėja labiausiai. Dar didinant MWCNTs iki 0,5 %, bandinio tankis jau nemažėja.

3.35 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis 28 paras kietėjusių bandinių su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukančia įmaiša, tankiui
Fig. 3.35. Density of 28 days hardened cement stone with plasticizers blend and air-entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Šie tyrimai rodo, kad MWCNTs dėl sąveikos su OIP keičia bandinių struktūrą ir didina porų kiekį bandinio tūryje.

3.4.3. Cementinės matricos vandens sugertis ir poringumas

Buvo atlikti 28 paras kietėjusių M-0SA–M-5SA sudėčių bandinių vandens sugerties kinetikos tyrimai (3.36 pav.). Pastebimas gana aiškus ryšys tarp bandinių tankio ir vandens įgeriamumo rezultatų. Nustatyta, kad bandinių su MWCNTs priedu vandens įgeriamumas yra 1,81, 5,5, 11,5, 16, 17,8 % didesnis, palyginti su kontroliniu bandiniu M-0SA. Bandymų rezultatai rodo, kad kuo didesnis MWCNTs kiekis bandinyje, tuo didesnės vandens sugerties vertės. Galimai taip yra dėl bandinių struktūrose MWCNTs ir dėl OIP sąveikos susidariusio didesnio porų kiekio.

3.36 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis 28 paras kietėjusių bandinių su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukančia įmaiša vandens sugėčiai

Fig. 3.36. Absorption of 28 days hardened cement stone with plasticizers blend and air-entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Bandinių ilgalaikės (3 paros) vandens sugerties (3.37 pav.) tyrimai rodo, kad, didėjant MWCNTs kiekiui bandinio sudėtyje, sugerties vertės didėja. Mažesni MWCNTs kiekiai 0,00005 % ir 0,0005 % neženkiai didina vandens sugertį iki 5,2 %. Didesni MWCNTs kiekiai 0,005–0,5 % padidina vandens sugertį iki 15,2 %, lyginant su kontroliniu M-0SA bandiniu. Toks vandens sugerties padidėjimas bandiniuose siejamas su bandinių tankio mažėjimu, nes aiškiai matoma tendencija – mažėjant bandinių tankiui, vandens sugertis didėja.

3.37 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis 28 paras kietėjusių bandinių su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukančia įmaiša ilgalaikiai (3 paros) vandens sugerčiai

Fig. 3.37. Long term (3 days) absorption of 28 days hardened cement stone with plasticizers blend and air-entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

3.38 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis 28 paras kietėjusių bandinių su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukančia įmaiša atvirajam poringumui

Fig. 3.38. Porosity of 28 days hardened cement stone with plasticizers blend and air-entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Atvirojo poringumo, sukulto MWCNTs, susidarymo raidą galima pamatyti 3.38 paveiksle. SP, OIP ir MWCNTs sąveika cemento tešloje skatina atvirųjų ir uždarytųjų porų susidarymą, lemiantį bandinių tankio mažėjimą. Sukietėjusių bandinių atvirasis poringumas padidėja nuo 42,5 % (kontroliniu M-0SA atveju) iki

47 % M-5SA atveju. Manoma, kad atvirojo poringumo padidėjimas yra labiausiai sukeltas dėl OIP ir MWCNTs sąveikos. Didinant MWCNTs kiekį, į cemento tešlą su OIP yra įtraukiama daugiau oro. Panašius tyrimus atliko ir kiti mokslininkai (Zhang & Liu, 2019). Jų nuomone MWCNTs gali labai pagerinti putbetonio porų ir oro tuštumų sienelių kokybę.

3.4.4. Cementinės matricos makro- ir mikrostruktūrai tyrimai

Norint įvertinti bandinių tankio, vandens įgeriamumo ir atvirojo poringumo tyrimų rezultatus, buvo atlikti bandinių makrostruktūros tyrimai. Bandinių makrostruktūros vaizdai pateikti 3.39 paveiksle.

3.39 pav. Sukietėjusių bandinių su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais, plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukančia įmaiša makrostruktūra (didinimas – $\times 250$): a) M-0SA ; b) M-1SA; c) M-3SA, d) M-5SA

Fig. 3.39. Cement stone with plasticizers blend and air-entraining macrostructure, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes (magnification – $\times 250$): a) M-0SA; b) M-1SA; c) M-3SA, d) M-5SA

3.40 pav. 28 paras kietėjusių bandinių su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais, plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukiančia įmaiša mikrostruktūra: a) M-0SA (didinimas – $\times 50\,000$); b) M-1SA (didinimas – $\times 50\,000$); c) M-3SA (didinimas – $\times 50\,000$); d) M-5SA (didinimas – $\times 50\,000$); e) M-5SA (didinimas – $\times 30\,000$)

Fig. 3.40. Cement stone with plasticizers blend and air-entraining microstructure, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes: a) M-0SA (magnification – $\times 50\,000$); b) M-1SA (magnification – $\times 50\,000$); c) M-3SA (magnification – $\times 50\,000$); d) M-5SA (magnification – $\times 50\,000$); e) M-5SA (magnification – $\times 30\,000$)

Matome, kad kontroliniame M-0SA (be MWCNTs) ir M-1SA su 0,00005 % MWCNTs bandiniuose vyrauja stambios poros (3.39 pav. a ir b). M-0SA (3.39 pav. a) bandinyje vyrauja stambios 120–300 μm dydžio poros, šiek tiek mažiau pastebėta 40–60 μm dydžio porų. M-1SA bandinyje matoma šiek tiek mažiau stambių 150–250 μm dydžio porų ir daugiau 30–60 μm dydžio porų (3.39 pav. b). Bandinyje M-1SA smulkesnių porų yra daugiau nei M-0SA, tačiau abiem atvejais matyti, kad bandiniuose smulkesnių nei 10 μm porų yra labai mažai.

Bandinio M-3SA (3.39 pav. c) su 0,005 % MWCNTs struktūra keičiasi, nėra stambių porų. Visame bandinio tūryje vyrauja tolygiai pasiskirsčiusios 50–20 μm dydžio poros.

Matyti, kad bandinyje (M-5SA) su maksimaliu MWCNTs kiekiu (3.39 pav. d) šalia smulkesnių porų susidaro ir didesnių. Galima teigti, kad OIP ir MWCNTs sąveika skatina poras susidaryti bandiniuose. Tolygiausia porų struktūra gaunama bandinyje su 0,005 % MWCNTs kiekiu (3.39 pav. c). Šiuos tyrimus patvirtina Zhang and Liu (2019) darbas, kuriame konstatuota, kad MWCNTs gali labai pagerinti putbetonio porų ir oro tuštumų sienelių kokybę bei jų stiprį, sumažinti mikroporų ir oro tuštumų skaičių, jų dydį, užtikrinti tolygų tuštumų pasiskirstymą.

Ištyrinėjus mikrostruktūros vaizdus (3.40 pav.) matyti, kad kontroliniame M-0SA bandinyje (3.40 pav. a pav.) matomi hidratacijos produktai, augantys vidinėje poros zonoje. Juos galima priskirti etringitui arba CSH. M-1SA bandinyje (3.40 pav. b) su 0,00005 % MWCNTs vidinėje poros dalyje matomi pavieniai MWCNTs plaušeliai. Tačiau kai MWCNTs kiekis bandinyje padidinamas iki su 0,005 % (3.40 pav. c) matyti, kad poroje esantis MWCNTs kartu su cemento hidratacijos produktais supina gana taisyklingą armuojamąjį tinklą, užimančią visą poros tūrį. Toks mikrostruktūros susidarymas gali paveikti ir bandinių stiprio vertes. Kai MWCNTs kiekis bandinyje yra 0,5 % (3.40 pav. d ir e), MWCNTs plaušeliai išsidėsto gana chaotiškai.

3.4.5. Cementinės matricos gniuždymo stiprio tyrimai

Yra žinoma, kad OIP įmaiša smarkiai mažina bandinių tankį ir stiprį. M-0SA bandinių gniuždymo stipris po 2 parų kietėjimo siekia 34 MPa. Bandinių su 0,00005–0,005 % MWCNTs gniuždymo stipris siekia 36 MPa, t. y. 6 % didesnis, lyginant su M-0SA (3.41 pav.). Tokias pačias tendencijas nurodė ir kiti mokslininkai (Abu Al-Rub et al., 2012; Laukaitis et al., 2012; Makar & Chan, 2009; Tamimi et al., 2016; Wang et al., 2013; Xu et al., 2015; Yakovlev et al., 2006, 2013), kuri įrodė, kad maži MWCNTs kiekiai didina gniuždymo stiprį.

3.41 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis bandinių su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniui ir orą įtraukančia įmaiša gniuždymo stipriui
Fig. 3.41. Compressive strength of cement stone with plasticizers blend and air-entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Dar tiksliau nurodo Zou et al., (2015) – tik mažesni MWCNTs kiekiai (iki 0,1 % sudėties) didina bandinių gniuždymo stiprį. MWCNTs sudėčių su 0,05 % ir 0,5 % MWCNTs kiekiu gniuždymo stipris sumažėja nuo 33 iki 30 MPa. Tai patvirtina ir kitų tyrėjų atlikti tyrimai, nurodantys, kad didesni MWCNTs kiekiai mažina gniuždymo stiprį. Tačiau gniuždymo stipris taip pat labai priklauso ir nuo OIP prigimties. Naudojant skirtingos prigimtės OIP, bandinių gniuždymo stipris gali skirtis dvigubai, priklausomai nuo to, kokio dydžio burbuliukai susidaro maišant, todėl Shao et al. (2017) nurodo, kad OIP gerokai mažina kompozicinių cementinių medžiagų, armuotų MWCNTs, gniuždymo stiprį. Taip pat nurodoma, kad didelę įtaką turi OIP pH vertės, reguliuojančios tarpusavio traukos jėgas cemento tešloje.

Todėl, remiantis atliktais tyrimais, manyti, kad visų trijų OIP, SP ir MWCNTs sąveika formuoja porų struktūrą ir atitinkamai atsiliepia bandinių stiprumo savybėms.

Po 7 parų kietėjimo matomas akivaizdus 15–19 % visų bandinių gniuždymo stiprio padidėjimas, lyginant su kietėjusiais 2 paros bandiniais, tačiau anksčiau pastebėtos MWCNTs kiekio poveikio gniuždymo stipriui tendencijos išlieka tokios pačios. Po 28 parų kietėjimo bandinių su 0,00005–0,005 % MWCNTs gniuždymo stipris padidėjo iki 9 % ir siekia 45,5–50 MPa. Šie rezultatai koreliuoja su rezultatais, pateiktais Metaxa et al. (2012) tyrime. MWCNTs kiekį padidinus iki 0,05 % ir 0,5 %, gniuždymo stipris siekia 45 ir 39 MPa, t. y. 0,5 % MWCNTs atveju gniuždymo stipris sumažėjo iki 12,8 %, palyginus su kontroliniu M-0SA

bandiniu. Tokios pačios tendencijos pastebėtos Zhang and Liu (2019) tyrime, kuriame autoriai nurodo, kad didesnis nei 0,2 % MWCNTs kiekis bandinių gniuždymo stiprio nedidina, o dar didesni MWCNTs kiekiai (0,35 % nuo cemento masės) ženkliai mažina bandinių gniuždymo stiprį. Kiti tyrėjai nurodo, kad didesni (0,3–1 %) MWCNTs kiekiai sumažina bandinių gniuždymo stiprį po 28 parų (Hu et al., 2014; Ke et al., 2009; Melo et al., 2011) dėl bandinio mikrostruktūroje atsiradusių mažų įtrūkių ir nustatytos MWCNTs aglomeracijos aplink cemento grūdelius. Dėl šios aglomeracijos vyksta tik dalinė cemento hidratacija ir susidaręs hidratuotas produktas turi silpnus ryšius. Apibendrinus matyti, kad po 2, 7 ir 28 parų kietėjimo mažesni MWCNTs (iki 0,005 %) kiekiai, sąveikaudami su OIP, padidina gniuždymo stiprį 6 ir 9 %, o didesni (0,05 ir 0,5 %) MWCNTs kiekiai yra neefektyvūs, nes mažina gniuždymo stiprio vertes 3–12,8 %.

3.4.6. Cementinės matricos struktūrinio efektyvumo rodiklis

Kaip nurodyta literatūros šaltiniuose (Ke et al., 2009), putbetonių ar skiedinių gniuždymo stipris labai koreliuoja su sausuoju tankiu, ir šis ryšys dažniausiai apibūdinamas vadinamuoju struktūriniu efektyvumu (stiprio ir tankio santykiu). Šis rodiklis gerai apibūdina priedų ir įmaišų poveikį bei padeda pasirinkti optimalius jų kiekius.

3.42 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis bandinių su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukiančia įmaiša struktūrinio efektyvumo rodikliui

Fig. 3.42. Structural efficiency of cement stone with plasticizers blend and air-entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Matome, kad, didinant MWCNTs kiekį bandiniuose, jų struktūrinio efektyvumo rodiklis auga iki tam tikros ribos (3.42 pav.), tačiau, įdėjus daugiau MWCNTs, struktūrinis efektyvumas pradeda mažėti ir pasiekia kontrolinio bandinio be MWCNTs vertes.

Įdėjus MWCNTs nuo 0,00005 iki 0,005 proc., struktūrinis efektyvumas, palyginti su kontroliniu bandiniu, padidėja 8, 14 ir net 29 % iki 36×10^{-3} Nm/kg vertės. Toliau didinant MWCNTs kiekį, struktūrinis efektyvumas pradeda mažėti ir su maksimaliu, t. y. 0,5 %, kiekiu yra lygus kontrolinio bandinio struktūriniam efektyvumui. Šie skaičiavimai rodo, kad struktūrinis efektyvumas mažėja, kai MWCNTs priedas sudėtyse viršija 0,05 % kiekį. Šiuos duomenis patvirtina kitų autorių tyrimai (Luo et al., 2017).

3.4.7. Cementinės matricos struktūros formavimosi tyrimai

Atlikus UIG bandymus paaiškėjo, kad, priklausomai nuo įmaišų ir priedų, bandinių struktūros sutankėjimas ir struktūros susidarymas kietėjant vyksta skirtingai (3.43 pav.) (Chotard et al., 2001).

3.43 pav. Daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekio poveikis bandinių su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukančia įmaiša ultragarso impulso sklaidimo greičiui

Fig. 3.43. Ultrasound pulse velocity of cement stone with plasticizers blend and air entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Po 2 parų kietėjimo UIG vertės bandiniuose kinta 2510–2730 m/s. Didžiausios UIG vertės fiksuojamos M-3SA bandinyje. Ženklus UIG verčių padidėjimas bandiniuose vyksta po 7 parų kietėjimo. Lyginant su rezultatais po 2 parų kietėjimo, UIG vertės bandiniuose padidėjo nuo 9,4 iki 35,1 %. Skirtingi MWCNTs

kiekiai skirtingai veikia struktūros susidarymą. Didinant MWCNTs kiekį nuo 0,00005 % iki 0,005 % (M-1SA–M-3SA), bandinių UIG vertės didėja nuo 1,2 iki 9,8 %, lyginant su kontroliniu M-0SA bandiniu. Toks bandinių su mažesniais MWCNTs kiekiais UIG didėjimas gali būti dėl to, kad MWCNTs galimai užpildo poras tarp portlandcemenčio hidratacijos produktų (Siddique & Mehta, 2014). Bandinių su didesniu MWCNTs kiekiu (0,05 % ir 0,5 %) UIG vertė pasiekė 3480 ir 2900 m/s reikšmes, arba 3,7 % padidėjimą ir 13,5 % sumažėjimą, palyginti su kontroliniu M-0SA bandiniu.

Po 28 parų kietėjimo UIG vertės bandiniuose padidėjo nedaug, apytiksliai nuo 3 iki 7 %, lyginant su bandinių, kietėjusių 7 paras, UIG vertėmis. Lyginant su kontroliniu M-0SA bandiniu, MWCNTs kiekio padidėjimas nuo 0,00005 % iki 0,005 % padidina UIG vertes bandiniuose nuo 3390 iki 3686 m/s.

Galima apibendrinti, kad UIG tyrimai iš esmės koreliuoja su gniuždymo stiprio bandymų rezultatais.

3.5. Lengvojo kompozito tyrimai

Paskutiniu etapu buvo formuojami ir tyrinėjami kompozitai. Kompozicinės medžiagos rišamoji medžiaga yra portlandcementis CEM I 42,5R, sunkusis užpildas maltas smėlis, lengvieji užpildai PPT ir PPN atliekos. Kompozito cementinės matricos savybėms gerinti panaudoti MWCNTs priedas, SP mišinys, orą įtraukianti įmaiša ir metakaolinas.

3.5.1. Kompozito makrostruktūros ir mikrostruktūros tyrimai

Siekiant paaiškinti kompozicinės medžiagos fizikinių ir mechaninių savybių rezultatus, buvo atlikti kompozitų bandinių K1C, K3C ir K5C, kuriuose PPT/PPN santykis buvo 0/4, 2/2 ir 4/0, makrostruktūros ir mikrostruktūros tyrimai.

Bandinių makrostruktūros tyrimai parodė, kad kompozito bandiniuose, esant skirtingam PPT/PPN santykiui, cementinės matricos storis tarp užpildo dalelių skiriasi. Kompozito bandinio, kuriame kaip užpildas yra tik PPN užpildo dalelės (PPT/PPN santykis 0/4), cementinės matricos storis tarp PPN dalelių yra mažiausias (3.44 pav. a) ir siekia 250 μm .

Kompozito, kuriame kaip užpildas yra tik PPT užpildo dalelės, cementinės matricos storis tarp užpildo dalelių yra didžiausias ir siekia 500–1500 μm , tačiau taip pat pastebėtos ir cementinėje matricoje susidariusios stambios poros (3.44 pav. c) dėl didesnio kiekio neužpildytų tuštumų tarp lengvųjų užpildų. Tai rodo, kad naudojant tik PPT, cementinė matrica dėl mažesnio PPT paviršiaus negu PPN sudaro labai storas matricos sluoksnius, kurie nesuteikia bandiniams didesnio stiprio. Kompozito bandinyje su PPT/PPN santykiu 2/2 cementinės matricos

storis tarp užpildo dalelių sudaro 125–200 μm (3.44 pav. b), o tai teigiamai gali paveikti kompozito tankį ir mechanines savybes.

3.44 pav. Kompozitų K1C, K3C ir K5C makrostruktūra (didinimas – $\times 100$):

a) trupintos/frezuotos 0/4; b) trupintos/frezuotos 2/2; c) trupintos/frezuotos 4/0

Fig. 3.44. Macrostructure of K1C, K3C ir K5C composites (magnification – $\times 100$):

a) crushed/milled 0/4; b) crushed/milled 2/2; c) crushed/milled 4/0

Mikrostruktūros tyrimams buvo parinktas K3C bandinys su vienodu PPT ir PPN kiekiu. Matome, kad sąlyčio zonoje (3.45 pav. a) cementinė matrica pilnai užpildo visas PP dalelės ertmes. Taip pat galima pastebėti, kad tarpuose tarp dviejų stambesnių PP dalelių (3.45 pav. b ir b¹) smulkesnės PPN dalelės išsidėsto tarp MWCNTs plaušelių ir cemento hidratacijos produktų, sudarydamos unikalią tinklinę struktūrą, ir gerai užpildo tarpus tarp stambesnių dalelių. Porose, esančiose cementinėje matricoje, stebimas gausus kiekis MWCNTs, susipynusių su cemento hidratacijos produktais (3.45 pav. c). Kaip matome (3.45 pav. d), sąlytis tarp MWCNTs plaušelių ir cementinės matricos yra geras, nes cementinė matrica maksimaliai užpildo PPN dalelių ertmes, plaušeliai apaugę hidratacijos produktais.

3.45 pav. Kompozito K3C mikrostruktūra: a) trupintos atliekos ir cemento kontaktas (didinimas – $\times 10\,000$); b) (didinimas – $\times 10\,000$) ir b') frezuotų atliekų dalelės tarp daugiasienių anglies nano plaušelių; c) daugiasieniai anglies nano vamzdeliai cemento matricos poroje (didinimas – $\times 35\,000$); d) daugiasienių anglies nano vamzdelių sąveika su cemento hidratacijos produktais (didinimas – $\times 100\,000$)

Fig. 3.45. Microstructure of K3C composite: a) crushed waste and cement contact (magnification – $\times 10\,000$); b) (magnification – $\times 10\,000$) and b') milled waste particles between multi-walled carbon nano tubes; c) multi-walled carbon nano tubes in the cement pore (magnification – $\times 35\,000$); d) interaction of multi-walled carbon nano tubes with cement hydration products (magnification – $\times 100\,000$)

Kiti tyrėjai (Šeputytė-Jucikė, 2016) nustatė, kad sąlyčio zonos tarp PP dalelių ir cemento tešlos gerai susijungusios, neturi tuštymų ir supleišėjimų. Tyrėjas

Kligys (2009) nustatė, kad kompozicinių medžiagų bandiniuose yra glaudus in-tarpų ir matricos sąlytis.

3.5.2. Kompozito tankis

Projektuojant statinius privaloma atsižvelgti į medžiagos tankį, nes vertinamos leidžiamosios apkrovos į kitas konstrukcijas, o tai lemia medžiagų naudojimo ga-limybes ir sritis.

Mažėjant PPN daliai užpilde, t. y. kintant PPT/PPN santykiui tokia seka $4/0 \rightarrow 3/1 \rightarrow 2/2 \rightarrow 0/4$, 28 paras kietėjusių bandinių tankis (3.46 pav.) sumažėjo maždaug 2,5 karto (nuo 830 iki 320 kg/m^3), kai sudėtyse nenaudotas MWCNTs priedas ir nuo 780 iki 260 kg/m^3 , kai sudėtyse buvo panaudotas MWCNTs prie-das.

3.46 pav. Kompozito bandinių tankis

Fig. 3.46. The density of the lightweight composite

Matome, kad į sudėtis įdėtas MWCNTs priedas dar šiek tiek pakeitė bandinių struktūrą ir sumažino tankį 6, 8, 22, 21 ir 19 % atitinkamose K1C–K5C sudėčių bandiniuose. Labiausiai tankis sumažėjo K3C ir K4C sudėčių bandiniuose, ku-riuose, mūsų manymu, susidarė daugiausia tuštumų ir buvo įtrauktas oras maišant. Kompozitų mikrostruktūros ir toliau atlikti UIG tyrimai patvirtina bandinių tankio tyrimus.

3.5.3. Kompozito gniuždymo stipris

Gniuždymo stipris dažniausiai lemia medžiagos naudojimo sritis ir galimybes. Mokslininkai nuolat bando sukurti kuo mažesnio tankio, kuo didesnio gniuždymo

stiprio ir geresnių termoizoliacinių savybių statybines medžiagas. Kompozicinių medžiagų gniuždymo stipris tiesiogiai priklauso nuo cemento akmens gniuždymo stiprio bei naudojamų lengvųjų užpildų stiprio ir užpildo agregatų adhezijos su cemento akmeniu. Kuo didesnis lengvųjų užpildų kiekis bandinyje, tuo mažesnis viso kompozito stipris. Tą patvirtino atlikti gniuždymo stiprio bandymai.

Analizuoiant bandinių be MWCNTs priedo gniuždymo stiprio rezultatus, matyti, kad didžiausią stiprio vertę po 28 parų kietėjimo turėjo bandinys K1, kurio sudėtyje buvo tik PPN atliekos, t. y. PPT/PPN santykis buvo 0/4. Šios sudėties bandinių gniuždymo stipris siekia 6,5 MPa (3.47 pav.). Keičiant PPT/PPN santykį į 1/3, t. y. didinant PPT kiekį sudėtyje, bandinių gniuždymo stipris sumažėjo iki 4,5 MPa. Kai PPT/PPN santykis buvo 2/2, bandinių gniuždymo stipris sumažėjo iki 2,4 MPa, kai santykis buvo 3/1, bandinių gniuždymo stipris mažėjo iki 1,3 MPa, o kai PPT/PPN santykis tapo 4/0, bandinių gniuždymo stipris buvo mažiausias ir siekė tik 0,7 MPa. Procentine išraiška bandinių stiprio vertės, palyginus su bandinių, kuriuose PPT/PPN santykis buvo 0/4, mažėjo 30, 63, 80 ir 89 %. Tai atitinka teorines hipotezes, kad, įdėjus mažo stiprio užpildo ir esant silpnai agregatų adhezijai, viso kompozito stipris mažėja. Tą pačią tendenciją pastebi autoriai (Koksas et al., 2020), nustatę, kad, keičiant vermikulito ir PP tūrio santykį nuo 3 iki 7, tankis dėl didelio poringumo mažėja tris kartus, o bandinių gniuždymo stipris mažėja iki 10 kartų. Gregorova et al. (2017) savo tyrime nurodo, kad, kuriant mažo tankio kompozitą ($250\text{--}375\text{ kg/m}^3$) iš PP ir polietileno atliekų vienodomis dalimis, bandinių gniuždymo stipris tesiekia 0,1–0,15 MPa.

Galimai mūsų atveju, didinant PPT dalį, cemento matricos sluoksnelių storis aplinkui PPT daleles buvo nepakankamas didesnėms gniuždymo stiprio vertėms užtikrinti.

3.47 pav. Kompozito bandinių gniuždymo stipris
Fig. 3.47. Compressive strength of the lightweight composite

Kaip parodė atlikta literatūros apžvalga, nanopriedų naudojimas, siekiant pagerinti kompozitų mechanines savybes, gali duoti teigiamų rezultatų (Fathi *et al.*, 2017), kai gniuždymo stipris padidėjo maždaug 15–25 %.

0,005 % MWCNTs kiekis, panaudotas kompozito sudėtyje, labai gerina kompozito gniuždymo stiprio vertes. PPT/PPN santykiui esant 0/4, bandinių gniuždymo stipris padidėjo 3 %, lyginant su analogiškos sudėties bandiniais be MWCNTs priedo. Kai PPT/PPN santykis pakito iki 1/3, bandinių gniuždymo stipris padidėjo 7 %. Didžiausias gniuždymo stiprio verčių pokytis įvyko PPT/PPN santykiui esant 2/2 ir 2/3. Šių sudėčių bandinių gniuždymo stiprio vertės atitinkamai pakilo 33 ir 46 %. Esant PPT/PPN santykiui 4/0, bandinių gniuždymo stipris padidėjo 14 %.

Galima pastebėti, kad bandiniuose su PPT/PPN santykiu 2/2 ir 3/1 susidaro ypatinga oro tuštumų – MWCNTs, pasiskirsčiusių tarp užpildų, struktūra (3.45 pav. b ir c), užtikrinanti unikalias bandinių savybes.

3.5.4. Kompozito struktūrinio efektyvumo rodiklis

Geresniam kompozito apibūdinimui ir optimalios sudėties parinkimui buvo atlikti struktūrinio efektyvumo rodiklio skaičiavimai. Palyginimui buvo apskaičiuotas struktūrinio efektyvumo rodiklis kompozituose be MWCNTs priedo ir kompozituose su MWCNTs priedu.

3.48 pav. Kompozito bandinių struktūrinio efektyvumo rodiklis
Fig. 3.48. Structural efficiency values of the lightweight composite

Matyti, kad kompozito sudėtyse keičiant PPT/PPN santykį nuo 0/4 iki 4/0, struktūrinio efektyvumo rodiklis mažėja nuo $7,83 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m/kg}$ iki $2,18 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m/kg}$ vertės (3.48 pav.). Akivaizdžiai struktūrinio efektyvumo rodiklis sumažėja, kai PPT/PPN santykis pasiekia 2/2 ir 3/1 (K3C ir K4C), kai struktūrinio efektyvumo rodiklis sumažėja iki $4,44 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m/kg}$ ir $2,7 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m/kg}$ vertės.

3.49 pav. Kompozito bandinių struktūrinio efektyvumo rodiklio pokyčio procentinė išraiška

Fig. 3.49. Structural efficiency percentage variation of the lightweight composite

Kompozito bandiniuose su MWCNTs bandinių struktūrinio efektyvumo rodiklis yra pastebimai didesnis nei kompozituose be MWCNTs priedo. Šio skirtumo procentinė išraiška pateikta 3.49 paveiksle. Ypač tai pastebima sudėtyse, kuriose PPT/PPN santykis siekia 2/2 ir 3/1. Tai rodo, kad, didinant PPT dalį kompozito sudėtyje, modifikuota cementinė matrica efektyviau sąveikauja su užpildu ir užtikrina aukštesnes fizikines ir mechanines savybes. Kai kompozito sudėtyje vyrauja tik PPT, struktūrinis efektyvumas mažėja. Apibendrinant galima padaryti išvadą, kad optimalios kompozito sudėtys yra K3C ir K4C.

3.5.5. Kompozito ultragarso impulso sklidimo greičio tyrimai

Sukietėjusių bandinių tankio ir stiprio rezultatams paaiškinti buvo atlikti bandinių ultragarso impulsų sklidimo greičio (UIG) matavimai. UIG matavimai (3.50 pav.) rodo, kad po 2, 7 ir 28 parų kietėjimo visų sudėčių bandinių UIG vertės tolygiai didėjo.

Didžiausią UIG reikšmę (2620 m/s) po 2 parų turėjo didžiausio tankio bandiniai tik su PPN užpildu, kuriuose PPT/PPN santykis buvo 0/4. Į sudėtį dedant PPT užpildo, t. y. keičiant PPT/PPN santykį iki 4/0, UIG vertės bandiniuose nuosekliai

mažėjo. K5 sudėties bandiniuose, kuriuose buvo tik PPT užpildas (PPT/PPN santykis 4/0) ir atitinkamai mažiausias tankis, UIG reikšmė po 2 parų buvo mažiausia 1010 m/s.

3.50 pav. Kompozito bandinių ultragarso impulso sklaidimo greitis

Fig. 3.50. Ultrasound pulse velocity of the lightweight composite

Tai gali paaiškinti autorių atlikti tyrimai, įrodantys, kad PP sukuria ypatingą oro tuštumų struktūrą bandiniuose. Kompozito sudėtyje didėjant PP, susidaro daugiau smulkesnių nei 10^{-4} – 10^{-6} μm^3 dydžio oro tuštumų ir porų (Dixit et al., 2019). Mūsų atveju K5 sudėties bandinių tankis dėl oro tuštumų ir PPT išsidėstymo kompozito struktūroje yra mažiausias, todėl ir UIG vertės mažiausios. Po 7 parų kietėjimo UIG visų sudėčių bandiniuose didėjo apytiksliai 12–12,5 %, o po 28 parų kietėjimo – 18,0–18,3 %, palyginti su UIG vertėmis po 2 parų kietėjimo.

Į sudėtis įdėjus MWCNTs priedą, galima pastebėti, kad bandinių UIG vertės mažėja, palyginus su analogiškais sudėtimis be MWCNTs priedo. UIG vertės po 2 parų kietėjimo bandiniuose K1C ir K2C yra 6,4–6,6 % žemesnės nei K1 ir K2 bandiniuose. Dar didesnis skirtumas stebimas K3C, K4C ir K5C bandiniuose – 28,6 %, 26,3 % ir 22,9 %. Po 7 parų kietėjimo visų sudėčių UIG vertės padidėjo 12–13 %. Tačiau lyginant su analogiškais sudėtimis be MWCNTs priedo, UIG vertės bandiniuose su MWCNTs priedu išlieka mažesnės. K1C ir K2C bandiniuose UIG vertės yra 6,4 ir 8,2 % žemesnės nei K1 ir K2 bandiniuose, o K3C, K4C ir K5C bandiniuose UIG vertės yra 28,5 %, 18,1 % ir 23,1 % žemesnės nei K3, K4 ir K5 bandiniuose. Po 28 parų kietėjimo, UIG visų sudėčių bandiniuose didėjo 18–18,5 %, lyginant su UIG vertėmis po 2 parų kietėjimo. K1C ir K2C bandiniuose UIG vertės yra 6,2 ir 8,1 % žemesnės nei K1 ir K2 bandiniuose po atitinkamo 28 parų laikotarpio, o K3C, K4C ir K5C bandiniuose UIG vertės

yra 28,2 %, 26,1 % ir 22,7 % žemesnės nei K3, K4 ir K5 bandiniuose. Galima daryti išvadą, kad, keičiant PPT/PPN santykį, galima didinti arba mažinti porų ir tuštumų kiekį bandinių struktūroje. Naudojant sudėtyje MWCNTs priedą, bandinių struktūra pasižymi dar didesniu tuštymėtumu ir poringumu, todėl UIG vertės tokiuose bandiniuose yra žemesnės. Be to, galima pastebėti, kad PPT/PPN santykis 2/2 ir 2/3 ir 0/4 bandiniuose labiausiai prisideda prie bandinių poringumo ir tuštymėtumo didinimo. Sąveikaujant su MWCNTs priedu, tokių bandinių struktūroje porų ir tuštymų kiekis didėja, todėl UIG vertės jose 28,2–22,7 % mažesnės nei bandiniuose, kuriuose PPT/PPN santykis yra 0/4 ir 1/3.

3.5.6. Kompozito šilumos laidumo koeficientas

Lengvosios kompozicinės medžiagos šilumos laidumo koeficiento vertės pateiktos 3.51 paveiksle. Kaip ir tikėtasi, didžiausią šilumos laidumo koeficiento vertę turėjo didžiausio tankio bandinys K1 su didžiausiu PPN atliekų kiekiu ir siekė 0,233 W/(m·K) vertę. Bandinyje didinant PPT kiekį, šilumos laidumo koeficiento vertė nuolat mažėjo iki 0,1542, 0,1539, ir 0,1164, o bandinyje su didžiausiu PPT kiekiu – iki 0,0971 W/(m·K) vertės. Tokias pačias tendencijas aprašo autoriai, tyrinėję kompozitus su PP be MWCNTs priedo (Šeputytė-Jucikė, 2016; Kligys, 2009).

Jų darbuose nustatyta, kad, didinant lengvojo užpildo kiekį, šilumos laidumo koeficiento vertės mažėja, tačiau bandinių mechaninės savybės yra mažesnės nei mūsų atveju. Tai ypač išryškėja bandiniuose su mažiausiais tankiais (žemesniais nei 300 kg/m³). Kligys (2009) darbe nustatė, kad kompozito tankiui esant 250 kg/m³, šilumos laidumo koeficiento vertė siekia 0,073 W/(m·K), o gniuždymo stipris – 0,2 MPa. Kitame darbe (Šeputytė-Jucikė, 2016) buvo nustatyta, kad, esant kompozito tankiui 247 kg/m³, šilumos laidumo koeficiento vertė yra 0,073 W/(m·K), o gniuždymo stipris – 0,38 MPa. Mūsų atveju kompozito tankiui esant 260 kg/m³, šilumos laidumo koeficiento vertė yra didesnė ir siekia 0,0931 W/(m·K), o gniuždymo stipris – 0,8 MPa.

Dixit et al. (2019) nurodo, kad didesnis porų kiekis bandinyje užtikrina mažesnę šilumos laidumą dėl lėtesnio šilumos perdavimo. Į bandinius įdėtas MWCNTs smarkiai pagerino bandinių šilumos laidumo savybes. Galimai ne tik MWCNTs struktūra (Xiao, 2013; Xu & Li, 2014), bet ir MWCNTs sąveika su OIP, dėl kurios didėja bandinių poringumas, gerina bandinių šilumos laidumo savybes. Šilumos laidumo koeficientas, esant K1C–K5C, atitinkamai sumažėjo 18 %, 9 %, 25 %, 11 % ir 4 %, lyginant su analogiškais sudėtimis be MWCNTs, K1–K5.

3.51 pav. Kompozito šilumos laidumo koeficientas

Fig. 3.51. Thermal conductivity of composite

Šilumos laidumo koeficiento vertės, palyginus su termoizoliacinėmis polistireninio putplasčio ar akmens vatos vertėmis, yra 2–5 kartus didesnės, tačiau gniuždymo stiprio vertės yra 5–33 kartus didesnės už polistireninio putplasčio ir 13–110 kartų už akmens vatos, o tai labai padidina kompozicinės medžiagos pritaikymo galimybes.

3.5.7. Kompozito kapiliarinės sugerties koeficientas

Statybinės medžiagos eksploatacijos metu gali būti veikiamos drėgmės. Išorėje medžiagas veikia krituliai sniegas ir lietus. Taip pat medžiagos gali būti laikinai paveiktos gausios drėgmės vandens kiekio, pavyzdžiui, užpylimo atveju. Medžiagos taip pat gali būti veikiamos netiesioginės nuolatinės drėgmės, pvz., kylančios iš žemės, kurios kapiliarais įsigeria į medžiagą ir blogina jos savybes. Taip pat tai ypač aktualu medžiagas naudojant kaip hidrofobias atitvaras.

3.52 paveiksle pateikti duomenys rodo, kad, mažėjant bandinių tankiui ir didėjant PPT daliai sudėtyje, bandinių kapiliarinės sugerties koeficientas didėja. Galimai tai vyksta ir dėl didesnio kiekio neužpildytų tuštumų tarp lengvųjų užpildų su didesniu PPT kiekiu.

3.52 pav. Kompozito bandinių kapiliarinės vandens sugerties koeficientas

Fig. 3.52. Water absorption of composites due to capillary action

Tyrimai, atlikti per pirmąsias 30 min., rodo tendenciją, kad bandiniuose su MWCNTs priedu kapiliarinės sugerties koeficientas yra šiek tiek didesnis nei bandiniuose be MWCNTs priedo. Tačiau po 40–90 min. ši tendencija išlieka tik K1C ir K2C bandiniuose. Taip pat galima pastebėti, kad visais atvejais būdingas staigus vandens sugerties intensyvumo mažėjimas, kuris trunka 20–30 min. Vėliau sugerties procesas išlieka panašus visuose kompozituose – per likusias 90 min. sugerties intensyvumas sumažėja apie du kartus. Kitų autorių (Šeputytė-Jucikė, 2016; Kligys, 2009) darbuose gauti panašūs rezultatai.

Nors PPN vandens sugertis yra gerokai didesnė nei PPT, rezultatai byloja, kad didžiausios kapiliarinės sugerties koeficiento reikšmės yra bandiniuose su didesniu PPT kiekiu. Šių tyrimų duomenys rodo, kad vandens patekimas į bandinio struktūrą vyksta per cementinę matricą. Galimai storesni matricos sluoksniai (kaip matėme makrostruktūros tyrimuose) ir matricos porėtumas K4–K5 ir K4C–K5C bandiniuose skatina vandenį greičiau patekti į bandinį.

3.5.8. Kompozito vandens garų pralaidumas

Statyboje keliama labai aukšti reikalavimai A+ pastatų išorinėms atitvaroms. Norint atitikti šiuos reikalavimus, išorinėms atitvaroms naudojamos kelių tipų medžiagos, tačiau skirtingos medžiagos turi nevienodą vandens garų varžos faktorių μ , kuris apibūdinamas kaip medžiagos savybė praleisti garus. μ parodo, kiek kartų tiriamos medžiagos drėgminė varža yra didesnė už tokio pačio storio oro sluoksnio drėgminę varžą, kuri lygi 1. Kad atitvaroje nesikaupytų drėgmė ir neatsirastų

pelėsių, būtina parinkti medžiagas su panašiomis vandens garų pralaidumo savybėmis, šiuo atveju garai laisvai praeis ir nesikondensuos skirtingų medžiagų sujungimo vietose.

3.53 pav. Kompozito bandinių vandens garų varžos faktorius

Fig. 3.53. Water vapour resistance factor of composites

Nustatyta, kad kompozito bandiniuose ir mažinant PPN kiekį, ir kartu didinant PPT kiekį, vandens garų varžos faktorius mažėja (3.53 pav.). Didžiausias vandens garų varžos faktorius pasiektas bandiniuose su maksimaliu PPN kiekiu – 21,5. Esant PPT/PPN santykiui 1/3, kompozite vandens garų varžos faktorius sumažėja 6 %, esant PPT/PPN santykiui 2/2, vandens garų varžos faktorius sumažėja 13 %, lyginant su kompozito sudėtimi, kurioje PPT/PPN santykis 0/4. Kai PPT/PPN santykis kompozite yra 3/1, vandens garų varžos faktorius mažėja iki 24 %, o pasiekus santykį 4/0 koeficientas μ sumažėja iki 39 %.

Į bandinius įdėjus MWCNTs priedo, vandens garų varžos faktorius μ , palyginus su atitinkamo santykio bandiniais be MWCNTs, sumažėja atitinkamai 4 %, 3 %, 15 %, 10 % ir 11 %.

3.5.9. Kompozito džiūstamasis traukumas

Džiūstamasis traukumas – taip pat svarbi medžiagos savybė, į kurią privalo atsižvelgti projektuotojai, parinkdami medžiagas statybai. Skirtingomis eksploatacijos sąlygomis medžiagos gali plėstis arba trauktis. Kylant santykinei drėgmei, medžiagos absorbuoja drėgmę ir plečiasi, ir atvirkščiai, santykinei drėgmei mažėjant, drėgmė pasišalina ir medžiaga pradeda trauktis. Ypač svarbu nustatyti ir žinoti šias savybes, gaminant labai tikslių matmenų dirbinius, kai dirbiniai mūrijami plosluoksniais skiediniais. Šie parametrai padeda prognozuoti galimus įtrūkius

eksploatacijos metu ir dar projekte numatyti temperatūrines siūles ar suderinti atitinkamas medžiagas.

3.54 pav. Kompozito bandinių džiūstamasis traukumas

Fig. 3.54. Drying shrinkage of composite

Buvo nustatyta (3.54 pav.), kad esant PPT/PPN santykiui 0/4, 28 paras kietėjusių K1 bandinių džiūstamasis traukumas pasiekė 0,256 mm/m vertę. Didinant PPT kiekį, t. y. PPT/PPN santykiui esant 1/3, K2 bandinių džiūstamasis traukumas sumažėjo 19 % ir siekė 0,207 mm/m. Kai PPT ir PPN santykis bandiniuose yra vienodas, K3 bandinių džiūstamasis traukumas mažėja 24 %, lyginant su K1 bandiniu, o esant santykiui 3/1 ir 4/0, bandinių džiūstamasis traukumas mažėja 25 % ir 37 %.

Į šiuos bandinius įdėjus vienodą MWCNTs, t. y. 0,005 % kiekį, palyginus su bandiniais be MWCNTs, džiūstamasis traukumas dar sumažėjo atitinkamai 18 %, 6 %, 1 %, 10 % ir 2 % atitinkamai. Apie teigiamą MWCNTs poveikį kompozitų džiūstamajam traukumui nurodo Radlinska et al., (2008). Kadangi MWCNTs užpildo įtrūkius ir poras, kaip rodo ir mūsų atlikti mikrostruktūros tyrimai, silpnėja kapiliariniai ir susitraukimo įtempiai, taip neleidami cemento akmeniui daugiau susitraukti. Didesnis MWCNTs poveikis bandinių džiūstamajam traukumui matomas, kai bandinių struktūroje vyrauja arba PPN, arba PPT. Galimai PPN atveju, kai cementinės matricos storis yra mažiausias, gali būti didesnė MWCNTs sąveika su PPN dalelių paviršiais, atliekant savotišką armavimo funkciją. Bandiniuose, kurių struktūroje vyrauja PPT, MWCNTs labiau pasireiškia cementinėje matricoje, kurios storis yra didžiausias ir dėl savo tiltelių sudarymo ir mikroporų užpildymo mažina džiūstamąjį traukumą.

3.6. Trečiojo skyriaus išvados

1. Nustatyta, kad tirpale su 0,017 % daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekiu MWCNTs dispergavimas yra geresnis nei tirpaluose su minimaliu 0,00017 % ir maksimaliu 1,7 % MWCNTs kiekiu. Didinant daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekį tirpale, tirpalų elektrinis laidumas didėja, o pH mažėja.
2. Nustatyta, kad 0,005–0,05 % daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekis mažina cemento tešlos klampą. Didžiausia klampa nustatyta cemento tešloje su 0,00005–0,0005 % daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekiu.
3. Nustatyta, kad daugiasieniai anglies nano vamzdeliai lėtina cemento hidrataciją: didinant MWCNTs kiekį cemento tešloje, elektrinio laidumo ir pH vertės mažėja nuo 15,3 mS iki 14,6 mS ir nuo 12,9 iki 12,3, o rišimosi trukmė sulėtėja du kartus. Egzoterminės reakcijos temperatūra mažėja 22 %, o maksimumo laikas ilgėja 150 %.
4. Nustatyta, kad 28 paras kietėjusio cemento akmens ultragarso impulsų sklaidimo greitis, gniuždymo ir lenkimo stipris didėja iki 4 %, 7,4 % ir 19,5 %, kai MWCNTs kiekis sudarė 0,00005–0,005 %. Bandinių su 0,05 % ir 0,5 % MWCNTs kiekiais ultragarso impulsų sklaidimo greitis, gniuždymo ir lenkimo stipris mažėjo iki 0,7 %, 7,4 % ir 8,3 %.
5. Cemento tešlų su pavieniais SP ((lignosulfonatų SP (A), poliakrilatų SP (B) ir polikarboksilatų SP (C) pagrindu) tyrimai parodė, kad didžiausios sklaidumo vertės pasiektos bandiniuose, kai jų kiekis neviršija 0,2 %. SP mišinys, susidedantis iš dviejų tipų SP (poliakrilatų ir polikarboksilatų), sumažino klampą iki 1,5 karto, palyginti su cemento tešlomis su pavieniais SP.
6. Lyginant su kontroline tešla be SP, egzoterminės reakcijos maksimumo laikas cemento tešlų su SP mišiniu ir pavieniais SP (B) ir SP (C) pailgėjo 12,5 %, 20 % ir 32,5 %, o tešloje su SP (A), priešingai, egzoterminės reakcijos temperatūros maksimumo laikas sutrumpėjo 25 %, EXO maksimumo temperatūra sumažėjo 6 °C. Didžiausią UIG vertę po 24 h kietėjimo pasiekė cemento tešla su SP mišiniu.
7. Rentgenografinė ir termografinė analizė rodo, kad po 28 parų kietėjimo kontrolinis bandinys ir bandiniai su pavieniais SP bei SP mišiniu turi panašią mineralinę sudėtį, tačiau skiriasi hidratacijos produktų

- kiekiai. Bandinyje su SP mišiniu susidaro daugiausia hidratacijos produktų, todėl masės nuostoliai bandinyje yra 10–20 % didesni nei kontroliniame bandinyje ir bandiniuose su pavieniais SP.
8. Nustatyta, kad po 28 parų kietėjimo, palyginus su kontrolinio bandinio gniuždymo stipriu (87 MPa), bandinių su SP (A), SP (B), SP (C) ir SP mišiniu, gniuždymo stipris padidėjo 2,3 %, 12,6 %, 14,9 % ir 32,2 %. Geriausius lenkimo stiprio rezultatus parodė bandiniai su SP (A) ir SP mišiniu, kurių vertė po 28 parų kietėjimo buvo 7 % ir 6 % didesnė už kontrolinio bandinio lenkimo stiprį.
 9. Nustatyta, kad bandiniuose su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukiančia įmaiša, didinant daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekį (nuo 0,0005 iki 0,5 %), bandinių tankis, lyginant su kontroliniu bandiniu, mažėja atitinkamai 3,3 %, 7,1 %, 10,1 %, 11,2 % ir 10,1 %, o poringumas didėja 0,5 %, 3,5 %, 4,7 %, 9,2 % ir 10,6 %. Mažesni daugiasienių anglies nano vamzdelių (iki 0,005 %) kiekiai po 2–28 parų kietėjimo padidina gniuždymo stiprį 6 ir 9 %, o didesni (0,05 ir 0,5 %) daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekiai yra neefektyvūs, nes mažina gniuždymo stiprio vertes 3–12,8 %.
 10. Nustatyta, kad trupintų polistireninio putplasčio atliekų vandens absorbcija (po 1 h ir po 28 parų) bandymo laikotarpiu padidėja nuo 39 % iki 96 %, nes paviršiaus struktūra yra mažiau pažeista. Frezuotų polistireninio putplasčio atliekų struktūra, kurioje yra didelis kiekis skirtingo dydžio oro tuštumų ir ertmių, yra pažeista stipriau, todėl vanduo užpildo visas jų ertmes ir vandens įgeriamumas padidėja nuo 200 % iki 382 %.
 11. Atlikus kompozicinės medžiagos tyrimus, nustatyta, kad sudėtyje be daugiasienių anglies nano vamzdelių priedo, didinant trupintos polistireninio putplasčio atliekos kiekį, tankis dėsninai mažėja nuo 830 iki 310 kg/m³, o gniuždymo stipris – nuo 6,5 iki 0,7 MPa. Šilumos laidumo koeficientas mažėja nuo 0,233 iki 0,09671 W/(m·K). Į kompozito sudėtį įdėjus 0,005 % daugiasienių anglies nano vamzdelių (nuo cemento kiekio), tankio vertės dar mažėja nuo 7 iki 21 %, gniuždymo stiprio vertės didėja nuo 3 iki 33 %, o šilumos laidumo koeficientas dar mažėja 4–18 %. Didžiausias stiprio augimas nustatytas tuose bandiniuose, kuriuose trupintų ir frezuotų polistireninio putplasčio atliekų santykis apytiksliai lygus.

Bendrosios išvados

1. Nustatyta, kad daugiasieniai anglies nano vamzdeliai, cemento tešloje prailgina rišimosi pradžios ir pabaigos trukmę, lyginant su kontroliniu bandiniu. Efektyviausiai cemento akmens gniuždymo stiprį palyginus su kontroliniu bandiniu po 2, 7 ir 28 parų kietėjimo didina 0,005 % (nuo cemento masės), optimalus daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekis, o 0,05 % ir 0,5 % kiekiai sumažina gniuždymo stiprį.
2. Nustatyta, kad efektyviausiai cemento tešlos klampą su optimaliu 0,005 % (nuo cemento masės), daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekiu tarp ištirtų plastifikuojančių betono įmaišų (lignosulfonatų, poliakrilatų ir polikarboksilatų pagrindu) mažina plastifikuojančių betono įmaišų mišinys, sudarytas iš poliakrilato ir polikarboksilato, kurių santykis mišinyje buvo 1:1. Cemento tešlos klampa su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu, lyginant su kitomis bandytomis plastifikuojančiomis betono įmaišomis, buvo iki 2,5 kartų mažesnė, o tai leidžia sumažinti V/C tešloje.

3. Plastifikuojančių betono įmaišų mišinys, lyginant su kontroliniu bandiniu, mažiausiai keičia cemento tešlos su 0,005% daugiasienių anglies nano vamzdelių kiekiu, egzoterminės reakcijos eigą: pailgina egzoterminės reakcijos maksimumo laiką 0,8 val., nepakeisdamas egzoterminės reakcijos maksimumo temperatūros.
4. Rentgenografiniai ir termografiniai tyrimai, atlikti po 28 parų kietėjimo rodo, kad kontrolinis ir bandiniai su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais ir plastifikuojančiomis betono įmaišomis turėjo panašią mineralinę sudėtį, tačiau bandiniuose su plastifikuojančia betono įmaiša lignosulfonatų pagrindu intensyviau formuojasi etringitas, o bandiniuose su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu dėl sąveikos su daugiasieniais anglies nano vamzdeliais susidaro daugiausiai hidratacijos produktų, todėl masės nuostoliai bandinyje yra (10–20 %) didesni nei kontroliniame ir bandiniuose su pavienėmis plastifikuojančiomis betono įmaišomis.
5. Didesnis hidratacijos produktų kiekis bandiniuose su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu lemia didesnes gniuždymo stiprio vertes (iki 25 % po 28 parų kietėjimo), lyginant su kontroliniu ir bandiniais su pavienėmis plastifikuojančiomis betono įmaišomis.
6. Daugiasienių anglies nano vamzdelių priedas (0,005 %) kartu su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukiančia įmaiša didina cemento akmens atvirą poringumą, skatina smulkiaporės struktūros susidarymą, ir dėl armuojančio poveikio didina bandinių gniuždymo stiprį. Bandinių gniuždymo stipris ir atvirasis poringumas po 28 parų kietėjimo didėjo 13,6 % ir 5 %, o tankis mažėjo 11 %.
7. Remiantis tyrimų rezultatais sukurtas kompozitas, kurio eksploatacinės savybės yra analogiškos arba geresnės, nei akytojo betono gaminių savybės. Kompozito sudėtyje be daugiasienių anglies nano vamzdelių priedo, didinant trupinto polistireninio putplasčio atliekos kiekį, tankis ir gniuždymo stipris dėsningai mažėja nuo 830 iki 310 kg/m³ ir nuo 6,5 iki 0,7 MPa. Dėl daugiasienių anglies nano vamzdelių sąveikos su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukiančia įmaiša formavimo mišiniai įtraukia daugiau oro ir todėl mažėja kompozitų tankis nuo 7 iki 21 %.
8. Nustatyta, kad dėl daugiasienių anglies nano vamzdelių armuojančio poveikio ir didesnio hidratacijos produktų kiekio, kompozitų gniuždymo stipris didėja nuo 3 iki 33 % lyginant su analogiškais bandiniais be nano priedo.

9. Didžiausias stiprio augimas stebimas sudėtyse, kuriose trupinto polistireninio putplasčio atliekos ir polistireninio putplasčio frezavimo nuopjovų atliekos santykis yra 2/2 ir 3/1. Jų struktūrinio efektyvumo rodiklis yra 71,2 % ir 85,2 % aukštesnis lyginant su analogiškais kompozitais be daugiasienių anglies nano vamzdelių priedo.
10. Dėl daugiasienių anglies nano vamzdelių sąveikos su plastifikuojančių betono įmaišų mišiniu ir orą įtraukiančia įmaiša formavimo mišiniai įtraukdami daugiau oro nei kompozituose be daugiasienių anglies nano vamzdelių priedo sudaro smulkiaporę struktūrą, pasižyminčią mažesniu šilumos laidumo koeficientu ir geresniu garų pralaidumu. Didinant trupinto polistireninio putplasčio taros atliekos kiekį kompozito sudėtyje be daugiasienių anglies nano vamzdelių priedo, šilumos laidumo koeficientas mažėja nuo 0,233 iki 0,097 W/(m·K), o analogiškose sudėtyse su šiuo priedu šilumos laidumo koeficientas mažėja 4–18 proc. ribose.

Literatūra ir šaltiniai

Abu Al-Rub, R. K., Ashour, A. I., & Tyson, B. M. (2012). On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. *Construction and Building Materials*, 35, 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.086>

Abu Al-Rub, R. K., Tyson, B. M., Yazdanbakhsh, A., & Grasley, Z. (2012). Mechanical Properties of Nanocomposite Cement Incorporating Surface-Treated and Untreated Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*, 2(1), 1–6. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)NM.2153-5477.0000041](https://doi.org/10.1061/(ASCE)NM.2153-5477.0000041)

Aiad, I., El-Sabbagh, A. M., Adawy, A. I., Shafek, S. H., & Abo-EL-Enein, S. A. (2018). Effect of some prepared superplasticizers on the rheological properties of oil well cement slurries. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 1061–1066. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.03.011>

Ajayan, P. M. (1999). Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews*, 99(7), 1787–1799. <https://doi.org/10.1021/cr970102g>

Alatawna, A., Birenboim, M., Nadiv, R., Buzaglo, M., Peretz-Damari, S., Peled, A., ... Sripatha, R. (2020). The effect of compatibility and dimensionality of carbon nanofillers on cement composites. *Construction and Building Materials*, 232, 117141. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117141>

- Amin, M. S., El-Gamal, S. M. A., & Hashem, F. S. (2015). Fire resistance and mechanical properties of carbon nanotubes - Clay bricks wastes (Homra) composites cement. *Construction and Building Materials*, 98, 237–249. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.074>
- Arash, B., Park, H. S., & Rabczuk, T. (2015). Mechanical properties of carbon nanotube reinforced polymer nanocomposites: A coarse-grained model. *Composites Part B: Engineering*, 80, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.038>
- Ashraf, M., Naeem Khan, A., Ali, Q., Mirza, J., Goyal, A., & Anwar, A. M. (2009). Physico-chemical, morphological and thermal analysis for the combined pozzolanic activities of minerals additives. *Construction and Building Materials*, 23(6), 2207–2213. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.12.008>
- Baloch, W. L., Khushnood, R. A., Memon, S. A., Ahmed, W., & Ahmad, S. (2018). Effect of Elevated Temperatures on Mechanical Performance of Normal and Lightweight Concretes Reinforced with Carbon Nanotubes. *Fire Technology*, 54(5), 1331–1367. <https://doi.org/10.1007/s10694-018-0733-z>
- Bandow, S., Chen, G., Sumanasekera, G. U., Gupta, R., Yudasaka, M., Iijima, S., ... Eklund, P. C. (2002). Diameter-selective resonant Raman scattering in double-wall carbon nanotubes. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66(7), 754161–754168. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.075416>
- Bishop, M., & Barron, A. R. (2006). Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lignosulfonate: Analytical and spectroscopic study. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(21), 7042–7049. <https://doi.org/10.1021/ie060806t>
- Björnström, J., & Chandra, S. (2003). Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 36(264), 685–692. <https://doi.org/10.1617/13912>
- Blandine, F., Habermehl-Ćwirzeń, K., & Cwirzen, A. (2016). Contribution of CNTs/CNFs morphology to reduction of autogenous shrinkage of Portland cement paste. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 10(2), 224–235. <https://doi.org/10.1007/s11709-016-0331-4>
- Bordere, S., Corpart, J. M., El Bounia, N. E., Gaillard, P., Passade-Boupat, N., Piccione, P. M., & Plée, D. (2011). Industrial production and applications of carbon nanotubes. *Arkema, Groupement de Recherches de Lacq*. Available: www.Graphistrength.Com, 1–7.
- Burgos-Montes, O., Palacios, M., Rivilla, P., & Puertas, F. (2012). Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions. *Construction and Building Materials*, 31, 300–309. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.092>
- Cadere, C. A., Barbuta, M., Rosca, B., Serbanoiu, A. A., Burlacu, A., & Oancea, I. (2018). Engineering properties of concrete with polystyrene granules. *Procedia Manufacturing*, 22, 288–293. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.03.044>
- Camacho, M. del C., Galao, O., Baeza, F. J., Zornoza, E., & Garcés, P. (2014). Mechanical properties and durability of CNT cement composites. *Materials*, 7(3), 1640–1651. <https://doi.org/10.3390/ma7031640>

- Chaipanich, A., Nochaiya, T., Wongkeo, W., & Torkittikul, P. (2010). Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites. *Materials Science and Engineering A*, 527(4–5), 1063–1067. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.09.039>
- Chandni, T. J., & Anand, K. B. (2018). Utilization of recycled waste as filler in foam concrete. *Journal of Building Engineering*, 19(April), 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2018.04.032>
- Chen, B., & Liu, J. (2010). Experimental research on properties of foamed concrete reinforced with polypropylene fibers. *Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal of Building Materials*, 13, 286–290+340. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-9629.2010.03.003>
- Chen, Baofan. (2013). Synthesis and properties of an AMPS-modified polyacrylic acid superplasticizer. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 28(3), 566–573. <https://doi.org/10.1007/s11595-013-0732-3>
- Chen, Baofan. (2015). Effects of an AMPS-modified polyacrylic acid superplasticizer on the performance of cement-based materials. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 30(1), 109–116. <https://doi.org/10.1007/s11595-015-1110-0>
- Chen, D., Guo, J., Xu, Y., Hu, M., Li, P., Jin, J., & Yu, Y. (2019). Adsorption behavior and mechanism of a copolymer used as fluid loss additive in oil well cement. *Construction and Building Materials*, 198, 650–661. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.184>
- Cheung, J., Jeknavorian, A., Roberts, L., & Silva, D. (2011). Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1289–1309. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.005>
- Chotard, T., Gimet-Breart, N., Smith, A., Fargeot, D., Bonnet, J. P., & Gault, C. (2001). Application of ultrasonic testing to describe the hydration of calcium aluminate cement at the early age. *Cement and Concrete Research*, 31(3), 405–412. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00446-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00446-4)
- Collins, F., Lambert, J., & Duan, W. H. (2012). The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 34(2), 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.09.013>
- Crachereau, J. C., Gabas, N., Blouin, J., Hébrard, B., & Maujean, A. (2001). Stabilisation tartrique des vins par la carboxyméthylcellulose. *Bulletin de l'Oiv*, 841–842.
- Cui, H., Yan, X., Monasterio, M., & Xing, F. (2017). Effects of various surfactants on the dispersion of MWCNTs–OH in aqueous solution. *Nanomaterials*, 7(9). <https://doi.org/10.3390/nano7090262>
- Cui, H., Yang, S., & Memon, S. A. (2015). Development of carbon nanotube modified cement paste with microencapsulated phase-change material for structural–functional integrated application. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(4), 8027–8039. <https://doi.org/10.3390/ijms16048027>
- Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen, K., Nasibulin, A. G., Kaupinen, E. I., Mudimela, P. R., & Penttala, V. (2009). SEM/AFM studies of cementitious binder modified by MWCNT

and nano-sized Fe needles. *Materials Characterization*, 60(7), 735–740. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.11.001>

Cwirzen, Andrzej, & Habermehl-Cwirzen, K. (2013). The effect of carbon nano- and microfibers on strength and residual cumulative strain of mortars subjected to freeze-thaw cycles. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 11(3), 80–88. <https://doi.org/10.3151/jact.11.80>

del Rio Merino, M., Villoria Sáez, P., Longobardi, I., Santa Cruz Astorqui, J., & Porras-Amores, C. (2019). Redesigning lightweight gypsum with mixes of polystyrene waste from construction and demolition waste. *Journal of Cleaner Production*, 220, 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.132>

Demidova-Buiziniene, I., & Pundiene, I. (2015). Study of the Effect of Composite Deflocculant on Changes in Physical and Mechanical Properties of Heat-Resistant Concrete During Heat Treatment. *Refractories and Industrial Ceramics*, 55(5), 480–486. <https://doi.org/10.1007/s11148-015-9748-x>

Dixit, A., Pang, S. D., Kang, S. H., & Moon, J. (2019). Lightweight structural cement composites with expanded polystyrene (EPS) for enhanced thermal insulation. *Cement and Concrete Composites*, 102(April), 185–197. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.04.023>

Eitan, A., Jiang, K., Dukes, D., Andrews, R., & Schadler, L. S. (2003). Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: Toward the tailoring of the interface in polymer composites. *Chemistry of Materials*, 15(16), 3198–3201. <https://doi.org/10.1021/cm020975d>

Esawi, A. M. K., & Farag, M. M. (2007). Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges. *Materials and Design*, 28(9), 2394–2401. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.09.022>

estatistika. (2019). <https://osp.stat.gov.lt/>. Retrieved from <https://osp.stat.gov.lt/statistiniu-rodikliu-analize?indicator=S1R124#/>

Falliano, D., De Domenico, D., Ricciardi, G., & Gugliandolo, E. (2018). Experimental investigation on the compressive strength of foamed concrete: Effect of curing conditions, cement type, foaming agent and dry density. *Construction and Building Materials*, 165, 735–749. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.241>

Fathi, M., Yousefipour, A., & Hematpoury Farokhy, E. (2017). Mechanical and physical properties of expanded polystyrene structural concretes containing Micro-silica and Nano-silica. *Construction and Building Materials*, 136, 590–597. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.040>

Feng, H., Pan, L., Zheng, Q., Li, J., Xu, N., & Pang, S. (2018). Effects of molecular structure of polycarboxylate superplasticizers on their dispersion and adsorption behavior in cement paste with two kinds of stone powder. *Construction and Building Materials*, 170, 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.195>

Ferrández-Mas, V., & García-Alcocel, E. (2013). Durability of expanded polystyrene mortars. *Construction and Building Materials*, 46, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.029>

- Ferrari, L., Bernard, L., Deschner, F., Kaufmann, J., Winnefeld, F., & Plank, J. (2012). Characterization of polycarboxylate-ether based superplasticizer on cement clinker surfaces. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(7), 2189–2195. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05189.x>
- Gabrovšek, R., Vuk, T., & Kaučič, V. (2008). The preparation and thermal behavior of calcium monocarboaluminate. *Acta Chimica Slovenica*, 55(4), 942–950.
- Galao, O., Zornoza, E., Baeza, F. J., Bernabeu, A., & Garcés, P. (2012). Efecto de la adición de nanofibras de carbono en las propiedades mecánicas y de durabilidad de materiales cementantes. *Materiales de Construcción*, 62(307), 343–357. <https://doi.org/10.3989/mc.2012.01211>
- Gelardi, G., & Flatt, R. J. (2016). *Working mechanisms of water reducers and superplasticizers. Science and Technology of Concrete Admixtures* (Vol. 2). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00011-4>
- Gerard Lavin, J., Subramoney, S., Ruoff, R. S., Berber, S., & Tománek, D. (2002). Scrolls and nested tubes in multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 40(7), 1123–1130. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00050-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00050-7)
- Gökçe, H. S., Hatungimana, D., & Ramyar, K. (2019). Effect of fly ash and silica fume on hardened properties of foam concrete. *Construction and Building Materials*, 194, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.036>
- Gregorova, V., Ledererova, M., & Stefunkova, Z. (2017). Investigation of Influence of Recycled Plastics from Cable, Ethylene Vinyl Acetate and Polystyrene Waste on Lightweight Concrete Properties. *Procedia Engineering*, 195, 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.534>
- Guan, X., Bai, S., Li, H., & Ou, J. (2020). Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cementitious composites under the early-age freezing conditions. *Construction and Building Materials*, 233, 117317. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117317>
- Guo, Y., Ma, B., Zhi, Z., Tan, H., Liu, M., Jian, S., & Guo, Y. (2017). Effect of polyacrylic acid emulsion on fluidity of cement paste. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 535(September), 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.09.039>
- Hamada, D., Sagawa, K., Tanisho, Y., & Yamamuro, H. (2009). Pursuance of workability retention by new superplasticizer. *American Concrete Institute, ACI Special Publication*, 297–307.
- Han, B., Yang, Z., Shi, X., & Yu, X. (2013). Transport properties of carbon-nanotube/cement composites. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22(1), 184–189. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0228-x>
- Han, B., Zhang, K., & Yu, X. (2013). Enhance the thermal storage of cement-based composites with phase change materials and carbon nanotubes. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 135(2), 3–7. <https://doi.org/10.1115/1.4023181>
- Handling, S., & Guide, S. H. (2012). Safe Handling Guide GRAPHISTRENGTH □ Multi-Walled Carbon Nanotubes, (November), 1–4.

- Harrison, B. S., & Atala, A. (2007). Carbon nanotube applications for tissue engineering. *Biomaterials*, 28(2), 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.07.044>
- Hartman, M. R., Brady, S. K., Berliner, R., & Conradi, M. S. (2006). The evolution of structural changes in ettringite during thermal decomposition. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(4), 1259–1272. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.038>
- He, X. Q., Kitipornchai, S., Wang, C. M., & Liew, K. M. (2005). Modeling of van der Waals force for infinitesimal deformation of multi-walled carbon nanotubes treated as cylindrical shells. *International Journal of Solids and Structures*, 42(23), 6032–6047. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2005.03.045>
- Hilal, A. A., Thom, N. H., & Dawson, A. R. (2015). On entrained pore size distribution of foamed concrete. *Construction and Building Materials*, 75, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.117>
- Hogancamp, J., & Grasley, Z. (2017). The use of microfine cement to enhance the efficacy of carbon nanofibers with respect to drying shrinkage crack resistance of portland cement mortars. *Cement and Concrete Composites*, 83, 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.08.006>
- Houst, Y. F., Bowen, P., Perche, F., Kauppi, A., Borget, P., Galmiche, L., ... Reknes, K. (2008). Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research*, 38(10), 1197–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.04.007>
- Hu, Y., Luo, D., Li, P., Li, Q., & Sun, G. (2014). Fracture toughness enhancement of cement paste with multi-walled carbon nanotubes. *Construction and Building Materials*, 70, 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.077>
- Huang, Y., Li, H., Jiang, Z., Yang, X., & Chen, Q. (2018). Migration and transformation of sulfur in the municipal sewage sludge during disposal in cement kiln. *Waste Management*, 77, 537–544. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.001>
- Huynh, L., Beattie, D. A., Fornasiero, D., & Ralston, J. (2006). Effect of polyphosphate and naphthalene sulfonate formaldehyde condensate on the rheological properties of dewatered tailings and cemented paste backfill. *Minerals Engineering*, 19(1), 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.05.001>
- Ibragimov, R., & Fediuk, R. (2019). Improving the early strength of concrete: Effect of mechanochemical activation of the cementitious suspension and using of various superplasticizers. *Construction and Building Materials*, 226, 839–848. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.313>
- Jalal, M., Teimortashlu, E., & Grasley, Z. (2019). Performance-based design and optimization of rheological and strength properties of self-compacting cement composite incorporating micro/ nano admixtures. *Composites Part B: Engineering*, 163(June 2018), 497–510. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.028>
- Jiao, D., Shi, C., Yuan, Q., An, X., Liu, Y., & Li, H. (2017). Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review. *Cement and Concrete Composites*, 83, 146–159. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.016>
- Karpova, E. (2020). Influence of carbon nanotubes on the effectiveness of plasticizers,

hydration and structure of cement-based materials. *VGTU Leidykla TECHNIKA*, 2020. <https://doi.org/10.20334/2020-028-m>

Kashcheev, I. D., Zemlyanoi, K. G., Kormina, I. V., & Markova, S. V. (2011). Effect of surfactants on aluminosilicate refractory properties. *Refractories and Industrial Ceramics*, 52(2), 136–142. <https://doi.org/10.1007/s11148-011-9382-1>

Ke, Y., Beaucour, A. L., Ortola, S., Dumontet, H., & Cabrillac, R. (2009). Influence of volume fraction and characteristics of lightweight aggregates on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 23(8), 2821–2828. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.038>

Keriene, J., Kligys, M., Laukaitis, A., Yakovlev, G., Špokauskas, A., & Aleknevičius, M. (2013). The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of non-autoclaved and autoclaved aerated concretes. *Construction and Building Materials*, 49, 527–535. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.044>

Kim, G. M., Nam, I. W., Yoon, H. N., & Lee, H. K. (2018). Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites. *Composite Structures*, 185(September 2017), 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.11.011>

Kim, H. K., Nam, I. W., & Lee, H. K. (2014). Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume. *Composite Structures*, 107, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.07.042>

Kligys, M. (2009). *Kompozitinės medžiagos iš poringosios cemento teslos ir trupinto polistireninio putplasčio gamybos technologija ir savybės*. Vilnius: VGTU leidykla TECHNIKA, 2009.

Koksal, F., Mutluay, E., & Gencel, O. (2020). Characteristics of isolation mortars produced with expanded vermiculite and waste expanded polystyrene. *Construction and Building Materials*, 236, 117789. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117789>

Kong, F. R., Pan, L. S., Wang, C. M., Zhang, D. La, & Xu, N. (2016). Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste. *Construction and Building Materials*, 105, 545–553. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.178>

Konsta-Gdoutos, M. S., Batis, G., Danoglidis, P. A., Zacharopoulou, A. K., Zacharopoulou, E. K., Falara, M. G., & Shah, S. P. (2017). Effect of CNT and CNF loading and count on the corrosion resistance, conductivity and mechanical properties of nanomodified OPC mortars. *Construction and Building Materials*, 147, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.112>

Konsta-Gdoutos, M. S., Danoglidis, P. A., Falara, M. G., & Nitodas, S. F. (2017). Fresh and mechanical properties, and strain sensing of nanomodified cement mortars: The effects of MWCNT aspect ratio, density and functionalization. *Cement and Concrete Composites*, 82, 137–151. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.05.004>

Konsta-Gdoutos, M. S., Metaxa, Z. S., & Shah, S. P. (2010a). Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 40(7), 1052–1059. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.015>

- Konsta-Gdoutos, M. S., Metaxa, Z. S., & Shah, S. P. (2010b). Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites. *Cement and Concrete Composites*, 32(2), 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.007>
- Kordkheili, H. Y., Hiziroglu, S., & Farsi, M. (2012). Some of the physical and mechanical properties of cement composites manufactured from carbon nanotubes and bagasse fiber. *Materials and Design*, 33(1), 395–398. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.027>
- Kostrzanowska-Siedlarz, A. (2020). Statistical methods for determining rheological parameters of mortars modified with multi-walled carbon nanotubes. *Construction and Building Materials*, 253, 119213. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119213>
- Kovler, K., & Roussel, N. (2011). Properties of fresh and hardened concrete. *Cement and Concrete Research*, 41(7), 775–792. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.009>
- Laukaitis, A., Kerienė, J., Kligys, M., Mikulskis, D., & Lekūnaitė, L. (2012). Influence of mechanically treated carbon fibre additives on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. *Construction and Building Materials*, 26(1), 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.035>
- Li, G. Y., Wang, P. M., & Zhao, X. (2005). Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 43(6), 1239–1245. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.017>
- Li, G. Y., Wang, P. M., & Zhao, X. (2007). Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 29(5), 377–382. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.011>
- Li, H., Zhang, Q., & Xiao, H. (2013). Self-deicing road system with a CNFP high-efficiency thermal source and MWCNT/cement-based high-thermal conductive composites. *Cold Regions Science and Technology*, 86, 22–35. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2012.10.007>
- Li, W. W., Ji, W. M., Wang, Y. C., Liu, Y., Shen, R. X., & Xing, F. (2015). Investigation on the mechanical properties of a cement-based material containing carbon nanotube under drying and freeze-thaw conditions. *Materials*, 8(12), 8780–8792. <https://doi.org/10.3390/ma8125491>
- Li, X. K., Zheng, D. F., Zheng, T., Lin, X. L., Lou, H. ming, & Qiu, X. qing. (2017). Enhancement clay tolerance of PCE by lignin-based polyoxyethylene ether in montmorillonite-contained paste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 49, 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.024>
- Li, Y., Li, H., Wang, Z., & Jin, C. (2020). Effect and mechanism analysis of functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) on C-S-H gel. *Cement and Concrete Research*, 128(100), 105955. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105955>
- Li, Y., & Lin, H. (2019). Experimental study on the effect of different dispersed degrees carbon nanotubes on the modification of magnesium phosphate cement. *Construction and Building Materials*, 200, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.113>
- Li, Z., Corr, D. J., Han, B., & Shah, S. P. (2020). Investigating the effect of carbon nanotube on early age hydration of cementitious composites with isothermal calorimetry

and Fourier transform infrared spectroscopy. *Cement and Concrete Composites*, 107(December 2019), 103513. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103513>

Liebscher, M., Dinh, T. T., Schröfl, C., & Mechtcherine, V. (2020). Dispersion of different carbon-based nanofillers in aqueous suspension by polycarboxylate comb-type copolymers and their influence on the early age properties of cementitious matrices. *Construction and Building Materials*, 241, 118039. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118039>

Liebscher, M., Fuge, R., Schröfl, C., Lange, A., Caspari, A., Bellmann, C., ... Leonhardt, A. (2017). Temperature- and pH-Dependent Dispersion of Highly Purified Multiwalled Carbon Nanotubes Using Polycarboxylate-Based Surfactants in Aqueous Suspension. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(31), 16903–16910. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05534>

Liebscher, M., Lange, A., Schröfl, C., Fuge, R., Mechtcherine, V., Plank, J., & Leonhardt, A. (2017). Impact of the molecular architecture of polycarboxylate superplasticizers on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in aqueous phase. *Journal of Materials Science*, 52(4), 2296–2307. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0522-3>

Liew, K. M., Kai, M. F., & Zhang, L. W. (2016). Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 91, 301–323. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.020>

Liu, J. Z., Zheng, Q. S., Wang, L. F., & Jiang, Q. (2005). Mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundles as bulk materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53(1), 123–142. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2004.06.008>

Liu, M., Lei, J. H., Du, X. Di, Huang, B., & Chen, L. N. (2013). Synthesis and properties of methacrylate-based and allylether-based polycarboxylate superplasticizer in cementitious system. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 2(3–4), 218–226. <https://doi.org/10.1080/21650373.2013.829758>

Liu, Q., Sun, W., Jiang, H., & Wang, C. (2014). Effects of carbon nanotubes on mechanical and 2D-3D microstructure properties of cement mortar. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 29(3), 513–517. <https://doi.org/10.1007/s11595-014-0950-3>

Luo, J., Hou, D., Li, Q., Wu, C., & Zhang, C. (2017). Comprehensive performances of carbon nanotube reinforced foam concrete with tetraethyl orthosilicate impregnation. *Construction and Building Materials*, 131, 512–516. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.105>

Madandoust, R., Ranjbar, M. M., & Yasin Mousavi, S. (2011). An investigation on the fresh properties of self-compacted lightweight concrete containing expanded polystyrene. *Construction and Building Materials*, 25(9), 3721–3731. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.018>

Makar, J. M., Margeson, J. C.; Luh, J. (2005). NRC Publications Archive (NPArc) Archives des publications du CNRC (NPArc) Carbon nanotube / cement composites - early results and potential applications. *Construction*.

- Makar, J. M., & Chan, G. W. (2009). Growth of cement hydration products on single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(6), 1303–1310. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03055.x>
- Mangane, M. B. C., Argane, R., Trauchessec, R., Lecomte, A., & Benzaazoua, M. (2018a). Influence of superplasticizers on mechanical properties and workability of cemented paste backfill. *Minerals Engineering*, 116(October 2017), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.11.006>
- Mangane, M. B. C., Argane, R., Trauchessec, R., Lecomte, A., & Benzaazoua, M. (2018b). Influence of superplasticizers on mechanical properties and workability of cemented paste backfill. *Minerals Engineering*, 116(November 2017), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.11.006>
- Manzur, T., Yazdani, N., & Emon, M. A. B. (2014). Effect of Carbon Nanotube Size on Compressive Strengths of Nanotube Reinforced Cementitious Composites. *Journal of Materials*, 2014, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2014/960984>
- Marchon, D., & Flatt, R. J. (2016). *Mechanisms of cement hydration. Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00008-4>
- Marchon, D., Mantellato, S., Eberhardt, A. B., & Flatt, R. J. (2016). *Adsorption of chemical admixtures. Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00010-2>
- Marchon, Delphine, Kawashima, S., Bessaies-Bey, H., Mantellato, S., & Ng, S. (2018). Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry. *Cement and Concrete Research*, 112(May), 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.014>
- Matarredona, O., Rhoads, H., Li, Z., Harwell, J. H., Balzano, L., & Resasco, D. E. (2003). Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(48), 13357–13367. <https://doi.org/10.1021/jp0365099>
- Meier, M. R., Napharatsamee, T., & Plank, J. (2017). Dispersing performance of superplasticizers admixed to aged cement. *Construction and Building Materials*, 139, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.126>
- Melo, V., Calixto, J., Ladeira, L., & Silva, A. R. (2011). Macro- and Micro-Characterization of Mortars Produced with Carbon Nanotubes. *ACI Materials Journal*, 108, 327–332.
- Mendoza, O., Sierra, G., & Tobón, J. I. (2013). Influence of super plasticizer and Ca(OH)₂ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. *Construction and Building Materials*, 47, 771–778. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.100>
- Metaxa, Z. S., Seo, J. W. T., Konsta-Gdoutos, M. S., Hersam, M. C., & Shah, S. P. (2012). Highly concentrated carbon nanotube admixture for nano-fiber reinforced cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 34(5), 612–617. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.006>

- Mikanovic, N., & Jolicoeur, C. (2008). Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 38(7), 907–919. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.015>
- Mlinárik, L., & Kopecskó, K. (2013). Influence of metakaolin on chemical resistance of concrete. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 47(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/47/1/012014>
- Mollah, M. Y. A., Yu, W., Schennach, R., & Cocke, D. L. (2000). Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. *Cement and Concrete Research*, 30(2), 267–273. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00243-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00243-4)
- Musso, S., Tulliani, J. M., Ferro, G., & Tagliaferro, A. (2009). Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. *Composites Science and Technology*, 69(11–12), 1985–1990. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.05.002>
- Nadiv, R., Vasilyev, G., Shtein, M., Peled, A., Zussman, E., & Regev, O. (2016). The multiple roles of a dispersant in nanocomposite systems. *Composites Science and Technology*, 133, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.07.008>
- Nambiar, E. K. K., & Ramamurthy, K. (2006). Influence of filler type on the properties of foam concrete. *Cement and Concrete Composites*, 28(5), 475–480. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.12.001>
- Nasibulina, L. I., Anoshkin, I. V., Nasibulin, A. G., Cwirzen, A., Penttala, V., & Kauppinen, E. I. (2012). Effect of carbon nanotube aqueous dispersion quality on mechanical properties of cement composite. *Journal of Nanomaterials*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/169262>
- Ng, S., & Justnes, H. (2015). Influence of dispersing agents on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high loading of calcined marl. *Cement and Concrete Composites*, 60, 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.04.007>
- Ng, S., & Justnes, H. (2016). Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash. *Cement and Concrete Composites*, 65, 41–54. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.005>
- Ng, S., & Plank, J. (2012). Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 42(6), 847–854. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.005>
- Ng, Serina, Metwalli, E., Müller-Buschbaum, P., & Plank, J. (2013). Occurrence of intercalation of PCE superplasticizers in calcium aluminate cement under actual application conditions, as evidenced by SAXS analysis. *Cement and Concrete Research*, 54, 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.09.002>
- Nochaiya, T., & Chaipanich, A. (2011). Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science*, 257(6), 1941–1945. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.030>

Nowak-Michta, A. (2019). Impact analysis of air-entraining and superplasticizing admixtures on concrete compressive strength. *Procedia Structural Integrity*, 23(2019), 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.01.066>

O'Connell, M. J., Boul, P., Ericson, L. M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., ... Smalley, R. E. (2001). Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chemical Physics Letters*, 342(3–4), 265–271. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00490-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00490-0)

Ouattara, D., Yahia, A., Mbonimpa, M., & Belem, T. (2017). Effects of superplasticizer on rheological properties of cemented paste backfills. *International Journal of Mineral Processing*, 161, 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.02.003>

Parveen, S., Rana, S., Fangueiro, R., & Paiva, M. C. (2015). Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique. *Cement and Concrete Research*, 73, 215–227. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.006>

Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., Velázquez, S., & Bonilla, M. (2003). Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(7), 1085–1091. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00014-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00014-0)

Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R., & Rousset, A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 39(4), 507–514. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X)

Petrudin, S., Vaganov, V., Reshetniak, V., & Zakrevskaya, L. (2015). Influence of carbon nanotubes on the structure formation of cement matrix. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 96(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/96/1/012046>

Peyvandi, A., Sbía, L. A., Soroushian, P., & Sobolev, K. (2013). Effect of the cementitious paste density on the performance efficiency of carbon nanofiber in concrete nanocomposite. *Construction and Building Materials*, 48, 265–269. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.094>

Plank, J., Pöllmann, K., Zouaoui, N., Andres, P. R., & Schaefer, C. (2008). Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains. *Cement and Concrete Research*, 38(10), 1210–1216. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.007>

Plank, Johann, & Hirsch, C. (2007). Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. *Cement and Concrete Research*, 37(4), 537–542. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.007>

Plank, Johann, Hirsch, C., Atarashi, D., Yamada, K. K., Itoh, A., Miyauchi, M., ... Enohata, T. (2012). Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces - A study of different types of polycarboxylic acid-based admixtures. *Cement and Concrete Research*, 32(2), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.01.004>

Plank, Johann, Schroefl, C., Gruber, M., Lesti, M., & Sieber, R. (2009). Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: The importance of PCE

compatibility with silica fume. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 7(1), 5–12. <https://doi.org/10.3151/jact.7.5>

Plank, Johann, Zhimin, D., Keller, H., Hössle, F. v., & Seidl, W. (2010). Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement. *Cement and Concrete Research*, 40(1), 45–57. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.013>

Pourchet, S., Comparet, C., Nicoleau, L., & Nonat, A. (2007). Influence of PC superplasticizers on tricalcium silicate hydration. *12th International Congress on the Chemistry of Cement.*, (May 2014).

Pundiene, I., Kičaitė, A., & Pranckevičienė, J. (2016). Impact of different types of plasticizing admixtures on the rheological properties and hydration of blended cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123(2), 1099–1109. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5020-3>

Radlinska, A., Rajabipour, F., Bucher, B., Henkensiefken, R., Sant, G., & Weiss, J. (2008). Shrinkage mitigation strategies in cementitious systems: A closer look at differences in sealed and unsealed behavior. *Transportation Research Record*, (2070), 59–67. <https://doi.org/10.3141/2070-08>

Reinhardt, H. W., & Grosse, C. U. (2004). Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete. *Construction and Building Materials*, 18(3), 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2003.10.002>

Richard, C., Balavoine, F., Schultz, P., Ebbesen, T. W., & Mioskowski, C. (2003). Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes. *Science*, 300(5620), 775–778. <https://doi.org/10.1126/science.1080848>

Ridi, F., Fratini, E., Luciani, P., Winnefeld, F., & Baglioni, P. (2012). Tricalcium silicate hydration reaction in the presence of comb-shaped superplasticizers: Boundary nucleation and growth model applied to polymer-modified pastes. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(20), 10887–10895. <https://doi.org/10.1021/jp209156n>

Robert, C. R., Sathyan, D., & Anand, K. B. (2018). Effect of superplasticizers on the rheological properties of fly ash incorporated cement paste. *Materials Today: Proceedings*, 5(11), 23955–23963. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.188>

Robeyst, N., Gruyaert, E., Grosse, C. U., & De Belie, N. (2008). Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity. *Cement and Concrete Research*, 38(10), 1169–1176. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.04.006>

Sakai, E., Yamada, K., & Ohta, A. (2003). Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1(1), 16–25. <https://doi.org/10.3151/jact.1.16>

Sanchez, F., Zhang, L., & Ince, C. (2009). Multi-scale Performance and Durability of Carbon Nanofiber/Cement Composites. *Nanotechnology in Construction* 3, 345–350. https://doi.org/10.1007/978-3-642-00980-8_46

Šeputytė-Jucikė, J. (2016). *Priedų ir lengvųjų užpildų poveikis termoizoliacinio cementinio kompozito struktūrai ir savybėms*. VGTU leidykla TECHNIKA, 2016, Vilnius.

- Sha, W., O'Neill, E. A., & Guo, Z. (1999). Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 29(9), 1487–1489. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00128-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00128-3)
- Shao, H., Chen, B., Li, B., Tang, S., & Li, Z. (2017). Influence of dispersants on the properties of CNTs reinforced cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 131, 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.053>
- Shi, T., Li, Z., Guo, J., Gong, H., & Gu, C. (2019a). Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites – A review. *Construction and Building Materials*, 202, 290–307. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.024>
- Shi, T., Li, Z., Guo, J., Gong, H., & Gu, C. (2019b). Research progress on CNTs / CNFs-modified cement-based composites – A review Research progress on CNTs / CNFs-modified cement-based composites – A review. *Construction and Building Materials*, 202(2008), 290–307. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.024>
- Siddique, R., & Mehta, A. (2014). Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. *Construction and Building Materials*, 50, 116–129. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.019>
- Simon, D., Grabinsky, M. W., & Bawden, W. (2011). Effect of polycarboxylated acrylic acid polymer- based superplasticizer on cemented paste backfill. *2011 Pan-Am CGS Geotechnical Conference: 64th Canadian Geotechnical Conference and 14th Pan-American Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering*, 1–8.
- Sinica, M. (2001). *Dispersinių ir pluoštinių intarpų įtaka kompozitų iš porizuoto betono savybėms: daktaro disertacija* (book). Vilniaus Gedimino technikos universitetas. Prieiga per eLABa – nacionalinė Lietuvos akademine elektroninė biblioteka, Vilnius.
- Smith, A., Chotard, T., Gimet-Breart, N., & Fargeot, D. (2002). Ultrasonic measurements as an in situ tool for characterising the ageing of an aluminous cement at different temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(13), 2261–2268. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00003-1)
- Sobolkina, A., Mechtcherine, V., Khavrus, V., Maier, D., Mende, M., Ritschel, M., & Leonhardt, A. (2012). Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. *Cement and Concrete Composites*, 34(10), 1104–1113. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.07.008>
- Srivastava, D., Wei, C., & Cho, K. (2003). Nanomechanics of carbon nanotubes and composites. *Applied Mechanics Reviews*, 56(2), 215–229. <https://doi.org/10.1115/1.1538625>
- Stepkowska, E. T. (2006). Simultaneous IR/TG study of calcium carbonate in two aged cement pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84(1), 175–180. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7179-5>
- Sumio Iijima. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(07 November 1991), 56–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/354056a0>
- Szleifer, I., & Yerushalmi-Rozen, R. (2005). Polymers and carbon nanotubes - Dimensionality, interactions and nanotechnology. *Polymer*, 46(19 SPEC. ISS.), 7803–7818. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.104>

- Tafesse, M., & Kim, H. K. (2019). The role of carbon nanotube on hydration kinetics and shrinkage of cement composite. *Composites Part B: Engineering*, 169(September 2018), 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.04.004>
- Tamimi, A., Hassan, N. M., Fattah, K., & Talachi, A. (2016). Performance of cementitious materials produced by incorporating surface treated multiwall carbon nanotubes and silica fume. *Construction and Building Materials*, 114, 934–945. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.216>
- Tian, H., Kong, X., Su, T., & Wang, D. (2019). Comparative study of two PCE superplasticizers with varied charge density in Portland cement and sulfoaluminate cement systems. *Cement and Concrete Research*, 115(October 2018), 43–58. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.003>
- Torabian Isfahani, F., Li, W., & Redaelli, E. (2016). Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 74, 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.09.007>
- Trtnik, G., Turk, G., Kav, F., & Bokan, V. (2008). Cement and Concrete Research Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste, 38, 1336–1342. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.08.003>
- Tyson, B. M., Abu Al-Rub, R. K., Yazdanbakhsh, A., & Grasley, Z. (2011). Carbon nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(7), 1028–1035. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000266](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000266)
- Vesmawala, G. R., Vaghela, A. R., Yadav, K. D., & Patil, Y. (2020). Effectiveness of polycarboxylate as a dispersant of carbon nanotubes in concrete. *Materials Today: Proceedings*, (xxxx), 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.102>
- Wang, B., Han, Y., & Liu, S. (2013). Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites. *Construction and Building Materials*, 46, 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.014>
- Wang, B., Han, Y., Pan, B., & Zhang, T. (2013). Mechanical and morphological properties of highly dispersed carbon nanotubes reinforced cement based materials. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 28(1), 82–87. <https://doi.org/10.1007/s11595-013-0645-1>
- Wang, B., Zhang, Y., & Ma, H. (2014). Porosity and pore size distribution measurement of cement/carbon nanofiber composites by 1H low field nuclear magnetic resonance. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 29(1), 82–88. <https://doi.org/10.1007/s11595-014-0871-1>
- Wang, Q., Cui, X., Wang, J., Li, S., Lv, C., & Dong, Y. (2017). Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste. *Construction and Building Materials*, 138, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.126>
- Wang, S., Lim, J. L. G., & Tan, K. H. (2020a). Performance of lightweight cementitious composite incorporating carbon nanofibers. *Cement and Concrete Composites*, 109(October 2019), 103561. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103561>
- Wang, S., Lim, J. L. G., & Tan, K. H. (2020b). Performance of lightweight cementitious

- composite incorporating carbon nanofibers. *Cement and Concrete Composites*, 109(February), 103561. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103561>
- Wang, X., Zhang, J., Yang, Y., Shu, X., & Ran, Q. (2018a). Effect of side chains in block polycarboxylate superplasticizers on early-age properties of cement paste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 133(3), 1439–1446. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7231-x>
- Wang, X., Zhang, J., Yang, Y., Shu, X., & Ran, Q. (2018b). Effect of side chains in block polycarboxylate superplasticizers on early-age properties of cement paste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 133(3), 1439–1446. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7231-x>
- Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., & Götz, T. (2007). Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, 29(4), 251–262. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.006>
- Xu, B., & Li, Z. (2014). Paraffin/diatomite/multi-wall carbon nanotubes composite phase change material tailor-made for thermal energy storage cement-based composites. *Energy*, 72, 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.049>
- Xu, S., Liu, J., & Li, Q. (2015). Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste. *Construction and Building Materials*, 76, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.049>
- Yakovlev, Grigorij, Kerienė, J., Gailius, A., & Girmienė, I. (2006). Cement Based Foam Concrete Reinforced by Carbon Nanotubes. *Materials Science*, 12(2), 147–151.
- Yakovlev, Grigory, Pervushin, G., Maeva, I., Keriene, J., Pudov, I., Shaybadullina, A., ... Senkov, S. (2013). Modification of construction materials with multi-walled carbon nanotubes. *Procedia Engineering*, 57, 407–413. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.053>
- Yang, L., Yilmaz, E., Li, J., Liu, H., & Jiang, H. (2018). Effect of superplasticizer type and dosage on fluidity and strength behavior of cemented tailings backfill with different solid contents. *Construction and Building Materials*, 187, 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.155>
- Yang, X., Liu, J., Li, H., Xu, L., Ren, Q., & Li, L. (2019). Effect of triethanolamine hydrochloride on the performance of cement paste. *Construction and Building Materials*, 200, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.124>
- Yazdanbakhsh, A., Grasley, Z., Tyson, B., & Abu Al-Rub, R. (2012). Challenges and benefits of utilizing carbon nanofilaments in cementitious materials. *Journal of Nanomaterials*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/371927>
- Yu, J., Grossiord, N., Koning, C. E., & Loos, J. (2007). Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon*, 45(3), 618–623. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.010>
- Yu, X. G., Luo, S. S., Gao, Y. N., Wang, H. F., Li, Y. X., Wei, Y. R., & Wang, X. J. (2010). Pore Structure and Microstructure of Foam Concrete. *Advanced Materials Research*, 177, 530–532. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.177.530>

- Yurekli, K., Mitchell, C. A., & Krishnamoorti, R. (2004). Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(32), 9902–9903. <https://doi.org/10.1021/ja047451u>
- Zhang, J., & Liu, X. (2019). Research on the influence of carbon nanotubes (CNTs) on compressive strength and air-void structure of ultra-light foamed concrete. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 26(24), 2009–2016. <https://doi.org/10.1080/15376494.2018.1475583>
- Zhang, L., Catalan, L. J. J., Larsen, A. C., & Kinrade, S. D. (2008). Effects of sucrose and sorbitol on cement-based stabilization/solidification of toxic metal waste. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2–3), 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.022>
- Zhang, Y. R., Kong, X. M., Lu, Z. B., Lu, Z. C., & Hou, S. S. (2015). Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 67, 184–196. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.004>
- Zhou, Q., & Glasser, F. P. (2001). Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C. *Cement and Concrete Research*, 31(9), 1333–1339. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00558-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00558-0)
- Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Figi, R., & Gauckler, L. (2009). Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts. *Cement and Concrete Composites*, 31(3), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.01.005>
- Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., & Gauckler, L. (2008). Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases. *Journal of Colloid and Interface Science*, 323(2), 301–312. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.052>
- Zou, B., Chen, S. J., Korayem, A. H., Collins, F., Wang, C. M., & Duan, W. H. (2015). Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes. *Carbon*, 85, 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.094>
- Ушеров-Маршак, О. (2005). *Химические и минеральные добавки в бетон*. Харьков.

Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Leonavičius, D.; Pundienė, I.; Pranckevičienė, J.; Kligys, M. 2020. Selection of superplasticisers for improving the rheological and mechanical properties of cement paste with CNTs, *Construction and building materials*, Oxford: Elsevier Ltd 253: 19–22. ISSN 0950-0618.

Leonavičius, D.; Pundienė, I.; Pranckevičienė, J.; Girskas, G.; Kligys, M. 2019. The effect of the electrical conductivity of superplasticizers on the fluidity and early hydration parameters of cement paste, *Ceramics-Silikáty. Prague: University of Chemistry and Technology* 63(4): 390–398. ISSN 0862-5468. eISSN 1804-5847.

Leonavičius, D.; Pundienė, I.; Girskas, G.; Pranckevičienė, J.; Kligys, M.; Kairytė, A. 2018. The effect of multi-walled carbon nanotubes on the rheological properties and hydration process of cement pastes, *Construction and building materials*, Oxford: Elsevier Science Ltd 189(20): 947–954. ISSN 0950-0618. eISSN 1879-0526.2018.

Straipsniai kituose leidiniuose

Leonavičius, D.; Pundienė, I.; Girskas, G.; Pranckevičienė, J.; Kligys, M.; Sinica, M. 2017. The influence of carbon nanotubes on the properties of water solutions and fresh cement pastes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 3rd International Conference on Innovative Materials, Structures and Technologies (IMST 2017)* 251: 1–8. ISSN 1757-8981.

Leonavičius, D.; Pundienė, I.; Pranckevičienė, J.; Kligys, M. 2019. The impact of expanded polystyrene waste of different fineness on the properties of lightweight composite. *IOP conference series: Materials science and engineering: 4th international conference on Innovative Materials, Structures and Technologies (IMST 2019)* 660: 1–7. ISSN 1757-8981. eISSN 1757-899X.

Leonavičius, D.; Pundienė, I.; Kligys, M.; Pranckevičienė, J. 2019. The Lightweight Porous Fine Aggregate Composite Based on Secondary Raw Materials. *Key engineering materials. Modern Materials and Manufacturing (MMM 2019)* 799: 153–158 . ISSN 1013-9826.

Šukys, R.; Pranckevičienė, J.; Girskas, G.; Pundienė, I.; Leonavičius, D.; Kligys, M. 2019. Experimental study of behavior of cement pastes in the presence of carbon nanotubes. *The 13th international conference “Modern building materials, structures and techniques”*. 175–179. eISBN 9786094761973. eISSN 2029-9915.

Summary in English

Introduction

Formulation of the problem

Expanded polystyrene waste is hydrophobic and light (density 12–20 kg/m³), unevenly distributed in the volume of the cement matrix and poorly adheres to the cement matrix. Composites based on these wastes are characterized by heterogeneity and low compressive strength values.

Air-entraining additives that reduce the hydrophobicity of the waste and improve the distribution in the cement paste achieve an even distribution of the foam polystyrene waste in the cement paste. Air-entraining additives can be used, reducing waste hydrophobicity and improving distribution in the cement paste. Nano additives and effective SPs can be used to improve the adhesion of expanded polystyrene waste with cement stone and increase the cement stone's mechanical properties, but it is not clear how the combination of these additives can affect the structure and properties of a composite.

Relevance of thesis

Expanded polystyrene products are widely used as packaging, insulation, and others, but once used, all these products are disposed of and become waste. 95% of expanded polystyrene is air, so the constantly growing amounts of these waste in landfills occupy large areas and volumes and practically do not decompose. Mechanical milling of expanded polystyrene boards generates another type of expanded polystyrene waste (PPN) collected in filters. The possibilities for recycling or reusing expanded polystyrene packaging waste

and PPN waste are promising but have not been sufficiently explored so far. One such possibility is to crush expanded polystyrene packaging waste and use the obtained granules PPT, together with technological waste PPN, to create cement composites.

Most of the research carried out so far on the use of expanded polystyrene waste in construction materials has been aimed at solving the problems of expanded polystyrene waste utilization. The investigated composite materials were characterized by low strength, so their field of application is very narrow. The broader application of such composite materials requires an expansion of the field of application, which requires an improvement in the properties of the composite itself.

Therefore, in this work, the use of both wastes for the development of lightweight cement composites is associated not only with the completion of the waste life cycle but also with the improvement of composite properties, i.e. by changing the ratio of aggregates to obtain composites of different properties (as structural or separately as an insulation material for low-rise buildings). The properties of the developed composite is analogous or better than of aerated concrete products.

For this purpose, it is planned to use effective additives that modify the composite structure, including nano-sized.

Object of thesis

The object of the thesis is a lightweight cement composite consisting of mixed waste aggregate and cement stone modified by multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), plasticizers and air-entraining admixture (OIP).

Aim of thesis

To create a lightweight cementitious composite with expanded polystyrene crushed and milled aggregate waste, using efficient chemical admixtures for concrete, nano and other additives.

Tasks of thesis

The following tasks need to be solved to achieve the goal of the work:

1. To determine the effect of the amount of MWCNTs additive on the structure and mechanical properties of cement stone, and to select the number of MWCNTs ensuring the best mechanical properties and structure based on the obtained results.
2. To investigate the effect of MWCNTs and different chemical admixtures on rheological properties of cement pastes, hydration of cement and physical-mechanical properties and structure of hardened cement stone and to select chemical admixtures that provide the best mechanical properties and structure
3. To investigate the effect of air-entraining admixture OIP and MWCNTs on a cement stone's physical-mechanical properties and structure. To find out the peculiarities of the action of cement matrix modifying additives on cement paste.

4. To create a cement composite from a modified by MWCNTs and chemical admixture cement matrix with lightweight crushed and milled expanded polystyrene aggregates and investigate the developed composite's structure and properties.

Research methodology

Conductometry, pH, dynamic viscosity, setting time and ultrasonic analysis methods were used for MWCNTs, chemical concrete admixture solutions and cement pastes. The cement paste's exothermic effect's temperature measurements were performed according to the methodology developed by Alcoa. Methods of scanning electron microscopy (SEM), radiographic, thermal analysis, porometry and ultrasonic analysis were used to investigate the structure of cement stone. The physical-mechanical properties of cement stone and lightweight composite were investigated by standard research methods to determine density, flexural strength, compressive strength, thermal conductivity, capillary water absorption, long-term water absorption, water vapour permeability and drying shrinkage. Methods of logical analysis and synthesis were used to evaluate the experimental data. The analysis of the obtained experimental data was performed using mathematical statistical methods, during which the deviations of the obtained values were evaluated.

Scientific novelty of the thesis

During the preparation of the thesis, the following novel results for the science of material engineering are obtained:

1. The content of MWCNTs (0.005% from cement) additive that most increases the compressive strength of cement stone was determined. The effect of MWCNTs mixture and SP on the hydration of the cement, the process of new formation and the formation of the cement stone structure was determined. The new knowledge allows the creation of cement stone with 25 % better mechanical properties, than cement stone without MWCNTs.
2. It has been found that because of MWCNTs, concrete plasticizers blend (polyacrylate and polycarboxylate) and air-entraining admixtures interaction in cement paste changes the porous structure of the cement stone, increases the compressive strength and decreases the density. New knowledge allows creating a lower density lightweight composite without losing its strength properties.
3. Cement matrix modified by MWCNTs, concrete plasticizers blend (polyacrylate and polycarboxylate) and an air-entraining admixtures improves the physical-mechanical properties of lightweight composite with expanded polystyrene waste. In the compositions with the addition of MWCNTs (0.005% of the cement content), the obtained density values are from 7 to 21% lower and the strength values from 3 to 33% higher than in analogous composites without the MWCNTs.
4. Crushed and milled expanded polystyrene waste ratio 2/2, and MWCNTs in composite allows to achieve analogous or better physical and mechanical properties than aerated concrete, when the density of the composite reaches 420 kg/m³ and the compressive strength is 3.2 MPa.

5. New positive effect knowledge of MWCNTs, composite with a concrete plasticizers blend and an air-entraining admixtures for physical-mechanical properties, allows creating light and very light cementitious composites with improved properties.

Practical value of research findings

In the production of light composite using crushed expanded polystyrene and milled expanded polystyrene, the problem of reuse of a large amount of this waste is solved, according to the principles of the circular economy.

The use of both wastes for the development of lightweight cementitious composites is associated not only with the completion of the waste life cycle but also with the development of new, less energy-intensive building composites, their properties improvement and more usage possibilities in construction building materials (e.g. expanded clay-based, or autoclaved aerated concrete). The properties of the developed composite is analogous or better than that of aerated concrete products, therefore the developed composite can be used as an alternative to autoclaved aerated concrete.

The lightweight composite can be used in low buildings' external and internal walls as an element of a load-bearing frame or as heating material, also in the construction of high buildings as partitions in the existing reinforced concrete frame.

The properties of this lightweight composite can be easily adjusted during production. That creates a unique opportunity to design outdoor partitions from one solid material when products with higher compressive strength are used together with elements with lower strength values but better thermal insulation properties.

Defended statements

1. MWCNTs (0,005 % from cement), together with a blend of polyacrylate and polycarboxylate plasticizers, positively affect cement hydration, increase the number of hydration products, and increase the compressive strength of cement stone.
2. In interaction with the blend of polyacrylates and polycarboxylates plasticizers and the air-entraining admixture, MWCNTs change the cement stone structure and improve the cement stone's mechanical properties increasing the open porosity of the material.
3. The addition of MWCNTs allows to achieve higher compressive strength and lower density values in composites with crushed and milled expanded polystyrene waste fillers compared to analogous composites without the MWCNTs. The performance of the developed composite is analogous or better than autoclaved aerated concrete

Approval of the research findings

Seven scientific articles were published on the topic of the thesis: three – in the scientific journal included in Clarivate Analytics Web of Science database (Leonavičius et al., 2020, Leonavičius et al., 2019c, Leonavičius et al., 2018); one – in Clarivate Analytics Web of Science database “Conference Proceedings” (Leonavičius et al., 2017); two – in scientific journals of international databases (Leonavičius et al., 2019d, Leonavičius et al., 2019a), one – in another international journal (Leonavičius et al., 2019b).

The results of the conducted research are presented in 4 national and international scientific conferences:

- International Conference “Modern Materials and Manufacturing 2019” (MMM 2019), 2019, Tallinn;
- International Conference “Innovative Materials, Structures and Technologies 2019”, (IMST 2019), 2019, Riga;
- International Conference 13th International Conference, “Modern Building Materials, Structures and Techniques”, (MBMST 2019) 2019, Vilnius;
- International Conference “Innovative Materials, Structures and Technologies 2017”, (IMST 2017), 2017, Riga;
- 23th Young Scientists Conference “Science – Future of Lithuania” 2016, Vilnius.

Structure of the dissertation

The thesis consists of introduction, three chapters and general conclusions.

The work consists of 151 pages excluding annexes and summary, 3 numbered equations, 67 figures, 14 tables and 196 references.

1. Research analysis of composite materials with multi-walled carbon nano tubes, chemical additives and expanded polystyrene waste

An analysis of the literature shows that the addition of MWCNTs significantly affects the rheological properties of cementitious composites and the hardened composite. The optimal amount of MWCNTs in a composite depends on many factors, such as chemical admixtures types, fineness of the fillers. SP has a different molecular structure and their adsorption on the surface of cement particles has different effects on the hydration of cement minerals and the properties of hardened samples. The air-entraining admixtures are used to adhere the lightweight composite cement matrix to lightweight aggregates and at the same time reduce the density. However, there is no detailed information in the literature on the overall interaction of MWCNTs, SP and air-entraining admixtures in cement paste. Studies on very light composites (300–500 kg/m³) are insufficient, although the potential for use is enormous because of the significant amount of PP waste. When developing a lightweight composite and achieving lower density and thermal conductivity without losing strength, it is essential to reduce the W/C ratio, use nano additives and chemical admixtures and select the ratio of coarse to fine lightweight aggregates to fill the air gaps to ensure good performance of the composite.

2. Materials used for the composite and research methods

The following materials were used in the work: CEM I 42.5R Portland cement (PC), milled sand (MS), metakaolin (MK), SP based on lignosulphonates (SP (A)), SP based on polyacrylates (SP (B)), SP based on polycarboxylates (SP (C)), air entrainer Ufapore TCO (OIP), crushed PP waste 0.5–5 mm fraction (PPT), milled PP waste 0.18–4 mm fraction (PPN) and multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in the form of GRAPHISTRENGTH CW2–45 bundles (Arkema, France). The bundles of MWCNTs contain

45% carbon nanotubes and 55% carboxymethylcellulose. MWCNTs must be properly prepared before use. The bundles are swollen in distilled water at 90–100 °C for 10 min and dispersed with UZDN–2T disperser, frequency 22 kHz, 480 W for 5 min.

Table S2.1. Compositions of samples with multi-walled carbon nano tubes, mass %

Composition	Components, mass %			W/C
	PC	Graphistrength CW2–45		
		Bundles	MWCNTs	
T–0	100	0	0	0.3
T–0.00005	99.99994	0.000061	0.00005	0.3
T–0.0005	99.99939	0.000611	0.0005	0.3
T–0.005	99.99389	0.006111	0.005	0.3
T–0.05	99.93889	0.061111	0.05	0.3
T–0.5	99.38889	0.611111	0.5	0.3

Six compositions were made to evaluate the effect of the amount of MWCNTs admixture used on PC paste and hardened stone properties (Table S2.1).

For the study of the effect of SP admixtures and MWCNTs on the properties of PC samples, ten compositions were made (Table S2.2). The exact amount of MWCNTs and SP admixtures was selected for half of the compositions, with a constant W/C ratio, and the W/C was reduced for the other half to ensure uniform spreading.

Table S2.2. Composition of cement samples with plasticizers and multi-walled carbon nano tubes, mass %

Composition	PC	SP(A)*	SP(B)*	SP(C)*	MWCNTs*	W/C
NK	100				0.005	0.3
NA	100	0.2			0.005	0.3
NB	100		0.2		0.005	0.3
NC	100			0.2	0.005	0.3
N(B+C)	100		0.1	0.1	0.005	0.3
WN	100				0.005	0.29
WNA	100	0.2			0.005	0.28
WNB	100		0.2		0.005	0.25
WNC	100			0.2	0.005	0.25
WN(B+C)	100		0.1	0.1	0.005	0.23

* over 100% of dry component

To evaluate the effect of MWCNTs content and OIP on the properties of PC samples with selected SP blend (0.1% SP(B) + 0.1% SP(C)), five compositions were made (Table S2.3).

Table S2.3. Composition of cement samples with plasticizers mix, air-entraining and multi-walled carbon nano tubes, mass %

Composition	PC	MWCNTs *	SP (B+C) *	OIP*	W/C
M-0SA	100	0	0.2	0.03	0.26
M-1SA	100	0.00005	0.2	0.03	0.26
M-2SA	100	0.0005	0.2	0.03	0.36
M-3SA	100	0.005	0.2	0.03	0.26
M-4SA	100	0.05	0.2	0.03	0.26
M-5SA	100	0.5	0.2	0.03	0.26

* over 100% of dry component

Ten compositions were made to determine the structure and properties of the composite, with a matrix modified by MWCNTs and chemical (Table S2.4). The ratio of PPT to PPN in the compositions varied from 0 to 4. The first five compositions are without MWCNTs, the others with the same amount of 0.005% (from PC) MWCNTs.

Table S2.4. Composite material compositions, mass %

Composition	Mass %					PPT/ PPN	SP (B+C)*	OIP*	MWC NTs*	W/C
	PC	MK	Sand	PPT	PPN					
K1	49	16.5	29.5	—	5.0	0/4	0.2	0.025	—	0.714
K2	49	16.5	29.5	1.25	3.75	1/3	0.2	0.025	—	0.714
K3	49	16.5	29.5	2.5	2.5	2/2	0.2	0.025	—	0.714
K4	49	16.5	29.5	3.75	1.25	3/1	0.2	0.025	—	0.714
K5	49	16.5	29.5	5.0	—	4/0	0.2	0.025	—	0.714
K1C	49	16.5	29.5	—	5	0/4	0.2	0.025	0.005	0.714
K2C	49	16.5	29.5	1.25	3.75	1/3	0.2	0.025	0.005	0.714
K3C	49	16.5	29.5	2.5	2.5	2/2	0.2	0.025	0.005	0.714
K4C	49	16.5	29.5	3.75	1.25	3/1	0.2	0.025	0.005	0.714
K5C	49	16.5	29.5	5.0	—	4/0	0.2	0.025	0.005	0.714

* over 100% of dry component

Materials were mixed in a round bucket, with a vertical electric mixer on which the shaft impeller is placed. The speed was 125 rpm during all mixing. The MWCNTs solution

and OIP were mixed first for 5 min, then SM, PC, MK and SP were added and mixed for another 5 min. Then the necessary amount of PPN to the forming mixture is added, and mixing is continued. Finally, PPTs are added and mixed until a homogeneous mass is obtained. The prepared forming mixture was poured into the steel moulds and slightly compacted with a wooden board (so as not to damage the structure of aggregates).

The research of PC pastes and the EXO process was performed according to Alcoa's methodology. Compressive strength of PC stone specimens after 2, 7 and 28 days of hardening was determined according to the standard LST EN 196-1:2016. The viscosity and temperature of different concentrations of MWCNTs and SP solutions and PC pastes with MWCNTs, SP and OIP were measured with a vibroviscosimeter SV-10, measuring a limit up to 12000 mPa·s, accuracy 0.01 mPa·s. X-ray diffractometer DRON-7 was used for the study of hardened PC stone with MWCNTs and SP. The ICDD database was used to decrypt the peaks. The open (capillary) porosity of hardened PC stone was calculated following LST EN 12087: 2013 standard. The density of the lightweight composite samples was determined following LST EN 1602.

The compressive strength of composite samples was determined in accordance with the standard LST EN 826: 2013. The thermal conductivity (λ_{10}) of the lightweight composite samples was determined using a LaserComp FOX 304 instrument. The measuring range of the device is 0.01–0.50 W/(m·K), the accuracy of measurements is about 1%. The water vapour transmission properties of the samples were determined following LST EN 12086:2013. The values of drying shrinkage of lightweight composite samples were determined following LST EN 772-14: 2003.

3. Research of cement paste, cement stone and lightweight composite with polystyrene foam waste, modified by multi-walled carbon nanotubes and chemical admixtures

Changes in EXO reaction temperature over time reflects the hydration of PC pastes with MWCNTs (Fig. S3.1). The EXO temperature of the control sample T-0 was 87 °C. The number of MWCNTs (0.00005% and 0.5%) reduced the EXO temperature by four °C and 16 °C (20%). MWCNTs slowed the initial hydration of the cement and prolonged the EXO temperature-time (up to 2.2 times).

Fig. S3.1. Exothermic reaction temperatures depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

The compressive strength of the control, T-0 sample, reached 61 MPa after two days of hardening. It was found that after 2 days of hardening increasing the number of MWCNTs in the PC stone to 0.005% compared to the control, T-0 sample, increases the strength of the samples by 7.3% (Fig. S3.2), and higher amounts of MWCNTs 0.05% and 0.5% reduce the compressive strength by 5% and 10%. The same trends were observed after 7 and 28 days of hardening.

Fig. S3.2. Compressive strength of cement stone samples, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Researchers studying higher amounts of MWCNTs (up to 1% of the amount of PC) (Konsta-Gdoutos 2010, Wang *et al.* 2013, Siddique and Mehta 2014) indicated that micro-cracks and agglomerates of MWCNTs were found in the structure of samples with higher levels of MWCNTs around PC grains. These agglomerates resulted in only partial hydration of the PC grains and weak bonds of the compounds formed during hydration. Our studies showed that when the number of MWCNTs in the sample exceeded 0.005%, the value of compressive strength decreased.

Fig. S3.3. Cement pastes with plasticizers and multi-walled carbon nano tubes viscosity changes

Measurements of the viscosity of PC pastes with constant amount MWCNTs (0.005%) and SP were further performed. The initial viscosity of the PC pastes the most increased of the sample with SP (A), the least by the blend of SP (B+C) (Fig. S3.3). After 30 min, the viscosity increased significantly only in NA paste with SP(A). The difference

between control (NK) and NA pastes is 320 Pa·s. Newly formed compounds in NA paste (ettringite and others) interact with agglomerates of MWCNTs as described (Liebscher, Lange, *et al.*, 2017) and increase viscosity. Compared to the viscosity of (NK) paste, the viscosity of N(B+C) paste decreased the most (about two times) in which the SP blend was used.

Fig. S3.4. Cement stone X-Ray analysis. Key: Δ – ettringite, $\otimes$ – portlandite, C – calcite, # – C₂S, $\blacklozenge$ – C₃S, * – CSH

XRD determined the main products of PC hydration (Fig. S3.4) in all NK, NA, NB, NC and N(B+C) samples after 28 days of hardening – ettringite, portlandite, monocarboaluminate, calcium silicate hydrate, calcite, belite, alite, however, the NA sample produces significantly more ettringite and slightly less portlandite compared to the rest of the NK, NB, NC and N(B+C) samples.

It is known that in a sample with SP(A), its sulfonate groups and PC mineral sulfate ions react with the aluminate phase to form higher amounts of ettringite (Mikanovic & Jolicoeur, 2008). Comparing the NB, NC and N(B+C) samples, it was observed that the differences between them are minor; only the peak of the portlandite of the N(B+C) sample, whose intensity is slightly higher, stands out.

Fig. S3.5. Plasticizers and multi-walled carbon nano tubes impact to the compressive strength of specimens

Specimens with the same spread values but appropriately different w/c ratios were selected (compositions provided in Table S2.2) for the studies of the MWCNTs and SPs impact on the sample strength.

After 2 days of curing, tests showed that the reference specimen's compressive strength without plasticizer, WN, was characterized by the lowest compressive strength of 65 MPa (Fig. S3.5). The highest growth in strength, of 16%, was observed in samples with SP (B + C) blend. Similarly, after 7 and 28 days of curing, the most significant growth in strength (17.3%) was observed in the specimens with SP (B + C) blend. The same trends for the SP's blend have been observed in other studies (Demidova-Buiziniene & Pundienė, 2015; Plank et al., 2009).

Fig. S3.6. Density of cement stone with plasticizers blend and air-entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

Increasing the MWCNTs content (from 0.00005 to 0.5%) in the compositions decreases the density of the samples by 3.3%, 7.1%, 10.1%, 11.2% and 10.1%, respectively, compared to the M-0SA sample (Fig. S3.6). Higher amounts of MWCNTs of 0.05 and 0.5% in interaction with OIP no longer reduce the density.

Open porosity studies (Fig. S3.7) show that due to the interaction of MWCNTs and OIP, increasing the number of MWCNTs increases the open porosity of the samples from 42.5% to 47%. By increasing the number of MWCNTs, more air is added to the cement paste with OIP (Zhang and Liu 2019) and the structure of the sample's changes.

Fig. S3.7. Porosity of cement stone with plasticizers blend and air-entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

The macrostructure of samples M – 0SA is dominated by large pores of 150–250 μm (Fig. S3.8 a), with very few pores smaller than 10 μm . In the M – 3SA sample (Fig. S3.8 b), the structure changes, dominated by evenly distributed pores of 50–20 μm .

Fig. S3.8. Macrostructure of cement stone with plasticizers blend and air-entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes (magnification – $\times 250$): a) M–0SA, b) M–3SA

Fig. S3.9. Microstructure of cement stone with plasticizers blend and air-entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes: a) M–1SA, b) M–3SA

Single MWCNTs fibres are observed in sample M – 1SA (Fig. S3.9 a). In the M – 3SA sample (Fig. S3.9 b), the MWCNTs, together with the cement hydration products, form a relatively regular reinforcing network in the entire volume of the pore. Such microstructure formation can also affect the strength values of the samples.

It is known that OIP admixture significantly reduces the density and strength of samples. After 2–28 days of hardening (Fig. S3.10), lower amounts of MWCNTs (up to 0.005%) in interaction with OIP increase the compressive strength by 6 and 9%, while higher (0.05 and 0.5%) MWCNTs reduce compressive strength values in the range of 3–12.8%. Studies by other researches confirmed that only lower amounts of MWCNTs (up to 0.1% composition) increase the compressive strength of the samples (Zou *et al.*, 2015). Our studies show that the interaction of all three OIPs, SPs, and MWCNTs form the pore structure and respond accordingly to the samples' strength properties.

Fig. S3.10. Compressive strength of cement stone with plasticizers blend and air-entraining, depending on the amount of multi-walled carbon nano tubes

K3C sample with a PPT/PPN ratio of 2/2 was selected for microstructure studies. We see that the contact zone between the PPN particle and the cement matrix is good (Fig. S3.11 a); the cement matrix fills all the cavities of the PPN particle. In the pores of the cement matrix, a large number of MWCNTs intertwined with the cement hydration products (Fig. S3.11 b), thus ensuring good mechanical properties of the composite.

Fig. S3.11. Microstructure of K3C composite: a) crushed waste and cement contact (magnification – $\times 10\,000$); b) multi-walled carbon nano tubes in the cement pore (magnification – $\times 35\,000$)

Fig. S3.12. The density of the lightweight composite

As the PPT/PPN ratio varied in the composite, the density of hardened samples with MWCNTs additive (Fig. S3.12) decreased by 6, 8, 22, 21 and 19%, i.e., from 780 to 260 kg/m³. In the samples without MWCNTs, the density of the additive decreased from 830 to 320 kg/m³. Most densities decreased in the samples K3C and K4C, in which the PPT filler predominated from the voids formed due to the included air during mixing.

Fig. S3.13. Compressive strength of the lightweight composite

In the samples without the addition of MWCNTs, the maximum strength value after 28 days of curing was found in the K1 sample. With the change of PPT/PPN ratio from 0/4 to 4/0, the compressive strength of the samples decreased by 30, 63, 80 and 89% compared to the K1 sample (Fig. S3.13). When the PPT/PPN ratio varied from 0/4 to 4/0, the compressive strength of the samples with MWCNTs increased by 3%, 7%, 33%, 46% and 14% compared to samples of similar composition without the addition of MWCNTs.

Fig. S3.15. Thermal conductivity of the composite

As the PPT content in the sample increased, the thermal conductivity coefficient's (TCC) value continuously decreased from 0.233 to 0.097 W/(m·K) (Fig. S3.15). The introduction of MWCNTs into the K1C to K5C samples decrease thermal conductivity by 18%, 9%, 25%, 11% and 4%, the TCC, compared to similar compositions without MWCNTs. The interaction of MWCNTs with OIP (Xiao 2013, Xu and Li 2014), which increases the porosity of the samples, can contribute to better TCC of the samples.

Fig. S3.16. Drying shrinkage of composite mm/m

Changing the PPT/PPN ratio of the samples reduced the drying shrinkage by 19%, 24%, 25% and 37% compared to the K1 sample (Fig. S3.16). By adding CNT to the composite, drying shrinkage of the samples was reduced by 18%, 6%, 1%, 10%, and 2%, because MWCNTs fill cracks and pores, as shown by our microstructural studies, capillary and shrinkage stresses are weakened, thus preventing the cement stone from shrinking further.

General conclusions

1. The addition of MWCNTs in cement paste increased the start and end of setting time compared to the control sample. The most effective increase in the compressive strength of cement stone compared to the control sample after 2, 7 and 28 days of hardening is the amount of 0.005% MWCNTs, but 0.05% and 0.5% MWCNTs decrease the compressive strength of samples.
2. The viscosity of cement pastes with the optimal content of 0.005% MWCNTs among the investigated SPs (based on lignosulfonates, polyacrylates and polycarboxylates, and a blend of polyacrylate and polycarboxylate) was most effectively reduced by a blend of SP consisting of polyacrylate and polycarboxylate blend (rate 1:1). The viscosity of cement paste with SP blend was up to 2.5 times lower compared to other tested SPs, which allows to reduce W/C ratio.
3. Compared to control, samples with 0.005% MWCNTs additive, polyacrylate-based and polycarboxylate-based SP increase EXO reaction time by 0.8 h, without changing the maximum temperature of the exothermic reaction.
4. X-ray and thermographic examinations, performed after 28 days of hardening show that the control and samples with MWCNTs and SP had a similar mineral composition, but in samples with lignosulphonate-based SP more ettringite was formed. Due to the interaction of MWCNTs and SP mixture, most hydration products are formed, so the weight loss in the sample is (10–20%) higher than in the control and samples with individual SP.

5. The higher amount of hydration products in the samples with SP blend results in higher compressive strength values (up to 20% after 28 days of hardening) compared to the control and samples with individual SP.
6. The addition of MWCNTs (0.005%) in interaction with the SP blend and the air-entraining admixture increases the cement stone's open porosity, promotes a fine-pore structure, and due to reinforcing effect increase the compressive strength. After 28 days of hardening, the compressive strength and open porosity of samples increased by 13.6% and 5%, and density decreased by 11%.
7. Based on the research results, a composite with better properties than aerated concrete was developed. In the composite without MWCNTs additive, the density and compressive strength regularly decrease from 830 to 310 kg/m³ and from 6.5 to 0.7 MPa as the amount of PPT waste increases. Due to the interaction of MWCNTs with the SP blend and the air-entraining admixture, the moulding compositions incorporate more air, leading to decreased samples density from 7 to 21%.
8. Due to the reinforced effect of MWCNTs and a higher amount of hydration products, the compressive strength values increased from 3 to 33% higher than in the formulations without the MWCNTs additive.
9. The highest increase in strength was observed in compositions with a PPT/PPN ratio of 2/2 and 3/1. Their structural efficiency is 71.2% and 85.2% higher compared to analogous samples without the MWCNTs.
10. Due to the interaction of MWCNTs with the SP blend and the air-entrainer, moulding mixtures incorporating more air than composites without the addition of MWCNTs, form a fine-pore structure with lower thermal conductivity and better vapour permeability. Increasing the amount of PPT waste in the composite without MWCNTs additive, the thermal conductivity coefficient decreases from 0.233 to 0.09671 W/(m·K), and in similar compositions with this additive, the thermal conductivity coefficient decreases by 4–18%.

Priedai³

A priedas. Autoriaus sąžiningumo deklaracija

B priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje

C priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos

³ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje.

Dainius LEONAVIČIUS

CEMENTINIO KOMPOZITO
SU POLISTIRENINIO PUTPLASČIO
TECHNOLOGINĖMIS ATLIEKOMIS KŪRIMAS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
medžiagų inžinerija (T 008)

DEVELOPMENT OF CEMENT COMPOSITE
WITH POLYSTYRENE FOAM
TECHNOLOGICAL WASTE

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Materials Engineering (T 008)

2021 05 07. 14,5 sp. I. Tiražas 20 egz.
Leidinio el. versija <https://doi.org/10.20334/2021-023-M>
Vilniaus Gedimino technikos universitetas,
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius
Spausdino BĮ UAB „Baltijos kopija“
Kareivių g. 13B, 09109 Vilnius