

**ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА
ОСНОВЕ ГИПСА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧИСТЫМИ И
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ МНОГОСЛОЙНЫМИ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

В. Н. Дервянко* д. т. н., проф., **А. Г. Чумак***, асп.,
В. Е. Ваганов** к.т.н., вед. спец. УНИД, **С. Ю. Петрунин****, асп.,
А. В. Носков***, инж.

**ГВУЗ «Приднепровская государственная академия
строительства и архитектуры», г. Днепропетровск, Украина*

***Владимирский государственный университет*

им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир, Россия

****ООО НПП «Макромер», г. Владимир, Россия*

На сегодняшний день развитие строительного материаловедения немыслимо без использования нанотехнологий. Примером тому служит бурно развивающееся направление по разработке новых композиционных материалов, модифицированных нанодобавками. Одним из перспективных способов управления процессами структурообразования композитов на основе цементного и гипсового вяжущего, является модификация матрицы материала наночастицами, в том числе углеродными нанотрубками и нановолокнами [1].

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных физико-химических, структурных и механических свойств (высокой тепло- и электропроводностью, высоким модулем Юнга и усилием на разрыв и др.) и представляют большой интерес в области создания новых конструкционных материалов. Значительные перспективы часто открывает использование не самих нанотрубок в чистом виде, а их соединений или композиций с другими веществами [3].

Однако, практическое использование нанотрубок для получения композитных материалов осложнено тем, что УНТ в процессе их получения обладают тенденцией к агломерированию, вследствие чего затрудняется их диспергирование и распределение в матрице. Высокая химическая инертность поверхности углеродных наноматериалов препятствует прямому химическому взаимодействию УНТ с матрицей, что может оказывать негативное влияние на свойства конечных композитов.

Необходимым условием для полной реализации потенциала УНТ в нанокompозите является межфазное взаимодействие, обеспечивающее эффективную передачу нагрузки от материала нанотрубке и, в конечном счете, повышающую прочностные характеристики композита.

Одним из способов управляемой регулировки структуры (а соответственно и тонкого варьирования свойств) является химическая модификация углеродных нанотрубок за счет создания дополнительных ковалентных связей (формирование на поверхности объекта гетероатомных функциональных групп, например, гидроксильной группы и др.) [2].

Представленные в работах [5-7] результаты показывают, что возможность присоединения функциональных групп к УНТ при их взаимодействии с соединениями различной природы связано с более высокой реакционной способностью последних.

Появление на стенках УНТ функциональных групп облегчает разрушение пучков трубок и позволяет диспергировать трубки в пластификаторе, что крайне важно в производстве нанокомпозитов.

На рисунке 1 представлен фрагмент модифицированной углеродной нанотрубки с функциональными группами.

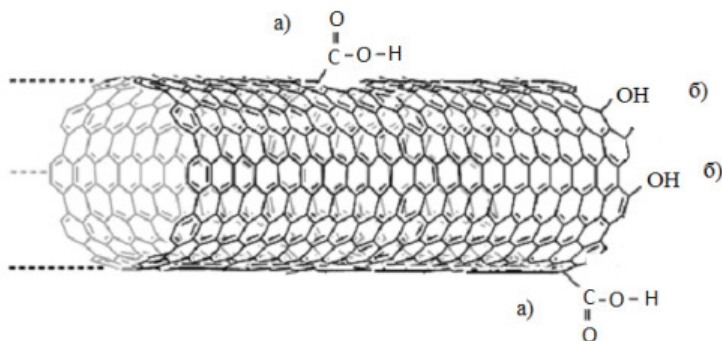


Рис. 1. Модификация УНТ: а – карбоксильными группами; б – гидроксильными группами

Интерес к композиционным материалам предопределен постоянно возрастающими требованиями к физико-механическим свойствам давно известных материалов и необходимостью создания новых с улучшенными характеристиками. Это в полной мере относится и к материалам на основе гипса. Вопросы их теории и технологии изложены в работах Ю.М. Баженова, П.П. Будникова, А.В. Волженского, Х.С. Воробьева, В.И. Соломатова, А.В. Ферроńskiej и других ученых.

В настоящей работе с целью повышения адгезии с матрицей и улучшения диспергации, УНТ подвергались предварительной функционализации гидроксильными группами.

В процессе функционализации на поверхности УНТ формируются свободные химические связи, вследствие этого они могут обеспечивать лучшее сцепление гипсовой матрицы и, как следствие, повышать прочность материала. Кроме того, нановолокна и нанотрубки выполняют роль армирующего материала из-за их высокой прочности и большого модуля упругости.

Модификация УНТ гидроксильными функциональными группами происходила путем взаимодействия нанотрубок с расплавом гидроксида калия. Методика функционализации УНТ подробно описана в литературе [5-7].

Для исследования влияния углеродных нанотрубок, модифицированных функциональными группами (МУНТ), на свойства гипсового композита был проведен ряд исследований, которые включали в себя синтез суспензии на

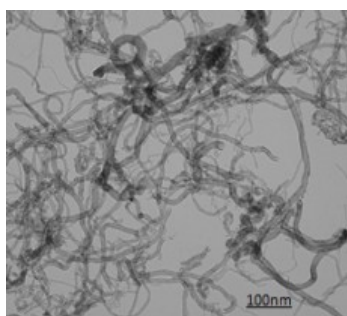
основе углеродных нанотрубок, воды и поликарбоксилатного пластификатора, изготовление образцов гипсового композита, определение основных физико-механических показателей и изучение микроструктуры образцов.

Микрофотографии углеродных нанотрубок и их свойства представлены в таблице 1 и на рисунке 2 соответственно.

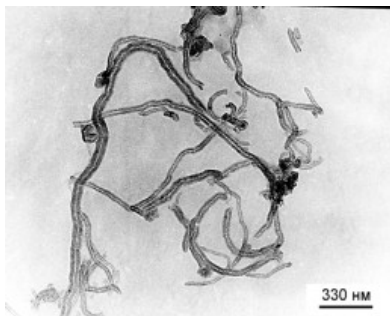
Таблица 1

Свойства многослойных углеродных нанотрубок

Наименование материала	Кол-во слоев	Длина мкм	Диаметр нм	Удельная поверхность м ² /г	Чистота %
Многослойные углеродные нанотрубки	Не более 30	2-5	10-100	120	95



а



б

Рис. 2. Микрофотографии многослойных углеродных нанотрубок: а – чистые УНТ; б – УНТ модифицированные гидроксильными группами.

В качестве эффективного и доступного метода преодоления седиментационного осаждения углеродных наночастиц [4] и получения устойчивого коллоидного раствора было выбрано ультразвуковое воздействие в течение 20 минут при частоте ультразвуковых колебаний 22 000 Гц.

В данной работе проводилось исследование концентрационных зависимостей и функционализации углеродных нанотрубок на прочностные характеристики гипсового вяжущего.

Для исследований также использовали материалы: гипс строительный марки Г-5 производственного предприятия «Гипс Кнауф», Россия, с такими характеристиками: водогипсовое отношение – 65%; начало схватывания – 7 минут; конец схватывания – 12 минут; прочность при сжатии – 3,35 МПа; прочность при изгибе – 2,1 МПа; поликарбоксилатный пластификатор П-11 научно-производственного предприятия «Макромер», г. Владимир, Россия; дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.

Строительство, материаловедение, машиностроение

Образцы балочки 40×40×160 мм изготавливались по стандартной методике согласно ГОСТ 125-79. Вяжущие гипсовые. Технические условия.

В качестве эталонного образца принято гипсовое вяжущее с добавкой поверхностно-активного вещества в количестве 0,4% от массы вяжущего.

Сравнительные характеристики гипсовых композиций с применением исходных УНТ и окисленных УНТ приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства гипсового вяжущего с применением наномодификатора

№ п/п	Наномодификатор, %		ПАВ, %	В/Г, %	Прочность, МПа	
	УНТ	МУНТ - ОН			сжатие	изгиб
1.	-	-	0,4	59	4,6	2,1
2.	0,015	-	0,4	59	4,9	2,2
3.	0,035	-	0,4	59	5,2	2,2
4.	0,09	-	0,4	59	5,7	2,2
5.	0,18	-	0,4	59	6,0	2,2
6.	-	0,015	0,4	59	5,6	2,2
7.	-	0,035	0,4	59	5,9	2,2

Из анализа полученных результатов можно заключить, что с увеличением содержания наномодификатора происходит повышение прочностных характеристик композиционного материала. При концентрации исходных УНТ 0,18% достигается максимальный прирост прочности до 30% (рис. 3).

На рисунке 4 представлены данные испытаний на сжатие образцов с добавкой чистых УНТ и углеродных нанотрубок, функционализированных гидроксильными группами. В данном случае содержание нанодобавки составляло 0,035% от массы вяжущего. Установлено, что окисленные УНТ способствуют более значительному приросту прочности до 28 % в сравнении с не модифицированными трубками.

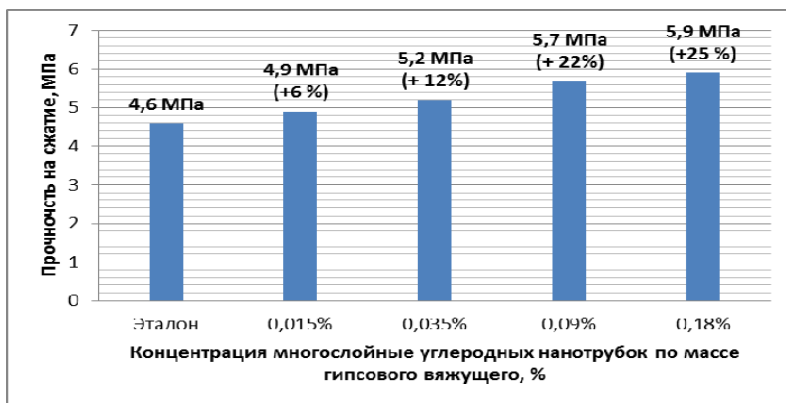


Рис. 3. Зависимость прочности композита на основе гипсового вяжущего от процентного содержания УНТ

Результаты исследований, представленные в данной работе, свидетельствуют о перспективности применения углеродных наноматериалов в виде нанотрубок в гипсовых композициях. Важным фактором является то, что композиции с окисленными УНТ показывают более высокие результаты по динамике набора прочности по сравнению с чистыми УНТ (рис. 4).

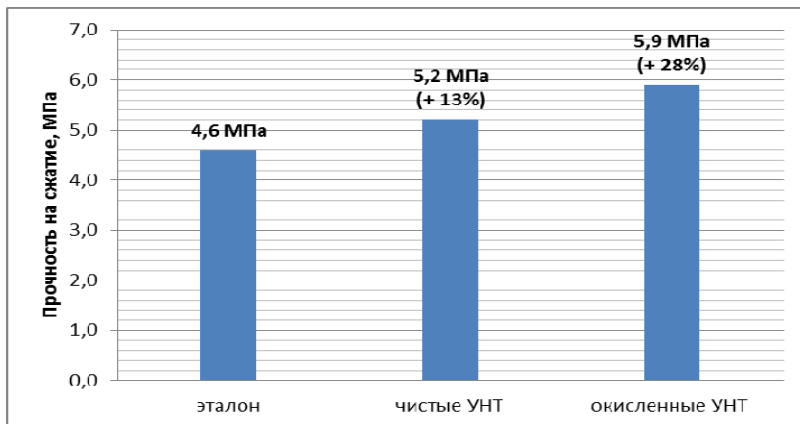


Рис. 4. Зависимость прочности композита на основе гипса в зависимости от поверхностной функционализации углеродных нанотрубок.

Таким образом, для более рационального использования углеродного наномодификатора в композитах на основе гипса, необходимо решить задачу химического сопряжения поверхности УНТ с матрицей материала с целью обеспечения максимально эффективного взаимодействия между ними. При этом значения таких взаимодействий могут значительно превышать уровень взаимодействий макроуровня (дисперсионное упрочнение, упрочнения за счет уменьшения размеров фаз и прочее) [8].

Именно функционализация УНТ помогает максимально эффективно решить проблему взаимодействия УНТ с гипсовой матрицей за счет наличия функциональных групп на поверхности трубок.

Следует также отметить, что основное влияние наноразмерных добавок, как правило, проявляется в области малых или сверх малых концентраций, что является важнейшим фактором при разработке новых строительных материалов. Соответственно, несмотря на достаточно высокую стоимость на сегодняшний момент углеродных наноматериалов, их применение во многих случаях будет экономически оправдано, а в ряде случаев альтернативы их применения просто отсутствуют.

Выводы.

1. Композиты, в состав которых вводились модифицированные углеродные нанотрубки, обладают более высокими механическими характеристиками по сравнению с исходными.

2. Экспериментально доказано, что при одинаковом содержании наномодификатора в гипсовой матрице (0,035%) максимальный прирост прочности при сжатии достигается при использовании УНТ функционализированных гидроксильными группами и составляет 28-30%. При использовании не модифицированных углеродных нанотрубок прирост прочности при содержании добавки 0,035% составляет лишь 13-15%.

3. Химическая функционализация поверхности углеродных нанотрубок, способствует снижению седиментационного эффекта, присущего наночастицам, позволяет более равномерно диспергировать наноструктуры по всему объему модифицируемого материала и обеспечивает химическое взаимодействие между нанотрубкой и матрицей вещества.

Список использованных источников

1. Гусев Б.В. Проблемы создания наноматериалов и развития нанотехнологий в строительстве // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2009. № 2. С. 5–10. URL: <http://www.nanobuild.ru> (дата обращения: 06.09.2012)

2. Булушева Л.Г., Гевко П.Н., Юданов Н.Ф. и др. Росс. хим. журн. 2006, № 1, с. 106-109;

3. Influence of the Dielectric Matrix on the Electrical Nanocomposites Based on Oxidized Multi-Walled / I.V. Totosov, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, V.L. Kuznetsov, I.N. Mazov, S.I. Popkov, K.A. Shaichutdinov // Carbon Nanotubes Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics 2011, 4(2), 175–181;

4. Маева И.С. Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками // И.С. Маева, Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А.Ф. Бурьянов, А.П. Пустовггар // Строительные материалы. – 2009, июнь. – С. 4-5.

5. В.Н. Хабаческу. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных / перевод с английского Е.Э. Григорьевой // Успехи химии. 80 (8), 2011. С. 739 – 760

6. Э.Р. Бадамшина, М.П. Гафурова, Я.И. Эстрин. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // Успехи химии. 79 (11), 2010. С. 1028 – 1064

7. Петренко Д.Б. Модифицированный метод Боэма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках / Электронный журнал «Вестник Московского государственного областного университета» www.evestnik-mgou.ru. Химия, 2012. – №1

8. Петрунин С.Ю. Опыт применения тубулярных углеродных наноструктур в строительных материалах строительстве // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2012. № 5. С. 15–29. URL: <http://www.nanobuild.ru>