

УДК 6-022.532

А. И. Политаева, магистрант*Г. И. Яковлев*, доктор технических наук, профессор*А. В. Шайбадуллина*, аспирант*А. Ф. Гордина*, аспирант

Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В данной работе исследована устойчивость водных суспензий многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с использованием методов физико-химического анализа. При увеличении времени диспергирования происходит снижение качества суспензии. Установлено оптимальное время диспергирования суспензии МУНТ в роторном гомогенизаторе. Результаты физико-химических исследований подтверждены экспериментально при изготовлении гипсовых изделий. При этом образцы, модифицированные суспензией МУНТ, диспергированной в течение 2 часов, показали увеличение прочности на изгиб и на сжатие на 40 и 48 % соответственно, в то время как образцы, модифицированные суспензией МУНТ, диспергированной в течение 10 часов, показали уменьшение прочности на изгиб и на сжатие по сравнению с контрольными образцами.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, диспергирование, суспензии, микроструктура, ИК-спектральный анализ, дифференциально-сканирующая колориметрия.

Введение

В настоящее время существует проблема получения материалов с улучшенными теплофизическими и/или повышенными физико-механическими характеристиками. Перспективным способом улучшения свойств строительных материалов является применение углеродных нанотрубок в качестве модифицирующей добавки. Первое упоминание возможности применения их в строительстве было в 2003 г. в работе [1], где авторы показали возможность применения УНТ в качестве кристаллических затравок в процессе гидратации цемента. С тех пор в строительном материаловедении все больше растет интерес к углеродным наноструктурам, что отражается в большом количестве как зарубежных, так и отечественных публикаций. В работе [2] также показано действие углеродных нанотрубок в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента. Метод введения углеродных наноматериалов для усиления композитов защищен патентом США [3]. В работах [4–6] исследуется бетон плотной структуры на основе портландцемента, модифицированный МУНТ. Отмечается значительный прирост прочности мелкозернистого бетона на изгиб на 45,1 %, а на сжатие на 96,8 %. Повышение прочности бетона можно связать с тем, что изменяется морфология кристаллогидратных новообразований, которые обеспечивают формирование малдефектной структуры цементной матрицы повышенной плотности. В работе [7] отмечается, что введение дисперсии многослойных углеродных нанотрубок (содержание МУНТ соответствовало 0,006 % от массы вяжущего) в силикатный газобетон позволяет стабилизировать микроструктуру газосиликата, обеспечивая однородность пор по размерам и равномерность их распределения в объеме материала. Вследствие этого увеличивается прочность и долговечность, а также улучшаются теплотехнические характеристики газобетона. Существенное изменение физико-механических свойств бетонов достигли ис-

следователи [8] добавлением диспергированных многослойных углеродных нанотрубок в сверхмалых дозах – 0,006–0,042 % от массы цемента. Таким образом, существенно улучшить физико-механические характеристики материалов возможно введением наноструктур в сверхмалом процентом содержания (сотые или тысячные доли) за счет их высокой активности. Решением проблемы равномерного распределения таких сверхмалых количеств вещества в теле материала является использование водных суспензий углеродных нанотрубок. Суспензии должны быть устойчивыми во времени, а также должны сохранять активность наноструктур. Также важным является процесс приготовления суспензии, именно на этом этапе определяются основные ее свойства. Однако в настоящее время эта область недостаточно изучена, поскольку не установлены зависимости изменения свойств и качества суспензии в зависимости от технологии ее диспергирования.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являются многослойные углеродные нанотрубки и суспензии на их основе. Применялись МУНТ GraphistrengthTM Masterbatch CW 2–45 французской химической компании «Аркема» (Arkema), которые состоят из 10–15 слоев нанотрубок с внешним диаметром 10–15 нм, длиной от 1 до 15 мкм и средней плотностью 50–150 кг/м³. Данный продукт представляет собой гранулированную диспергированную смесь многослойных углеродных нанотрубок в среде карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), содержащей 45 % МУНТ.

Из-за чрезмерной активности седиментационная устойчивость многослойных углеродных нанотрубок в жидкости достаточно мала. Поэтому, для того чтобы получить стабильную суспензию, необходимо создать условия, которые приводили бы к разделению фаз и уменьшению коагуляции углеродных нанотрубок в суспензии [9]. Требуется интенсивное внешнее воздействие для разделения агломератов частиц нанотру-

бок, например ультразвуковая обработка или обработка в высокоскоростном смесителе роторного типа [10]. Известна работа [11], в которой сообщается об использовании для диспергации углеродных нанотрубок в ультразвуковой технике в среде этанола. Китайские ученые Гэн Ин Ли и другие [12] использовали обработку ультразвуком многослойных углеродных нанотрубок в растворе серной и азотной кислот (функционализация) для обеспечения лучшего сцепления с цементной матрицей. В работе [13] для достижения однородной дисперсии многослойных углеродных нанотрубок в водном растворе использовалась полиакриловая кислота при ультразвуковой обработке. Защитой от коагуляции может быть адсорбционно-сольватный слой на поверхности нанотрубок, препятствующий их сближению. Лучшим вариантом является использование поверхностно-активных веществ [14]. Их введение приводит к понижению поверхностной межфазной энергии и облегчает диспергирование [15, 16]. Карбоксиметилцеллюлоза является сурфактантом для углеродных нанотрубок. Адсорбируясь на межфазной границе нанотрубки – вода, карбоксиметилцеллюлоза уменьшает поверхностное натяжение на поверхности наночастиц, что не позволяет коагулировать им в более крупные образования.

Для анализа степени дисперсности и устойчивости во времени были отобраны образцы водных суспензий углеродных нанотрубок (содержание УНТ 9 %) с различным временем диспергирования: 2, 4, 6, 8, 10 часов. В качестве диспергатора суспензии использовался роторный гомогенизатор: размольная система Silverson L4RT и высокоскоростная бисерная мельница, разработанная в компании ООО «Новый дом» (г. Ижевск) [17].

Для анализа структуры и свойств исследуемых суспензий использовались современные методы физико-химических исследований. Совокупность методов анализа позволяет всесторонне исследовать морфологию суспензий и ее изменения.

ИК-спектральный анализ проводился на ИК-Фурье-спектрометре IRAffinity-1 производства Shimadzu в области волновых чисел от 4000 до 400 см^{-1} .

Исследование микроструктуры проводилось с помощью растрового электронного микроскопа Phenom G2 Pure при увеличении до 7500 крат.

Термический анализ проводился с помощью устройства дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа TGA/DSC1 производства ЗАО «Меттлер-Толедо» в интервале температур от 100 до 800 $^{\circ}\text{C}$ и со скоростью подъема 20 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Данный прибор позволяет совместно проводить анализ термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии и получения термогравиметрической кривой (TGA) и кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC).

Для подтверждения результатов, полученных с помощью физико-химических методов исследования, были проведены экспериментальные исследования на гипсовых образцах.

Результаты и обсуждения

ИК-спектральное исследование суспензий. Наиболее интересующий диапазон находится в интервале волновых чисел от 950 до 1220 см^{-1} . Именно в этой области происходит колебание полярной связи С – О, характерной простым эфирам целлюлозы – карбоксиметилцеллюлозе [18] (рис. 1).

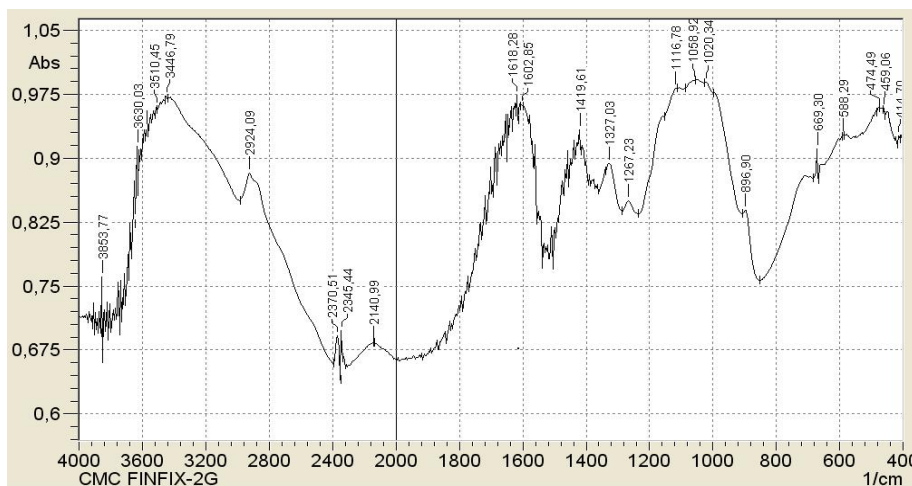


Рис. 1. ИК-спектр поглощения карбоксиметилцеллюлозы

Анализ спектров суспензий показал, что в рассматриваемом интервале частот имеются различия по интенсивности поглощения. Значительные различия наблюдаются для суспензий двух и десяти часов диспергирования (с постепенным изменением для суспензий четырех, шести, восьми часов диспергирования) (рис. 3). На ИК-спектре суспензии, диспергированной в течение 2 часов, линия поглощения по

интенсивности соответствует линии поглощения в спектре карбоксиметилцеллюлозы (т. е. колебание в этой области соответствует колебанию полярной связи С–О) (рис. 1, 2). В спектре суспензии, диспергированной в течение 10 часов, в рассматриваемой области линия по интенсивности соотносится с линией поглощения в спектре углеродных нанотрубок Masterbatch CW 2–45 (линия поглощения, соответст-

вующая колебанию полярной связи С–О, отсутствует) (рис. 4, 5). Это можно объяснить так: при двухчасовом диспергировании суспензии еще не происходит разрушение адсорбционного-сольватного слоя, т. е.

карбоксиметилцеллюлозы, с поверхности углеродных нанотрубок, однако при длительном воздействии происходит разрыв связи С–О карбоксиметилцеллюлозы, поэтому линия поглощения отсутствует.

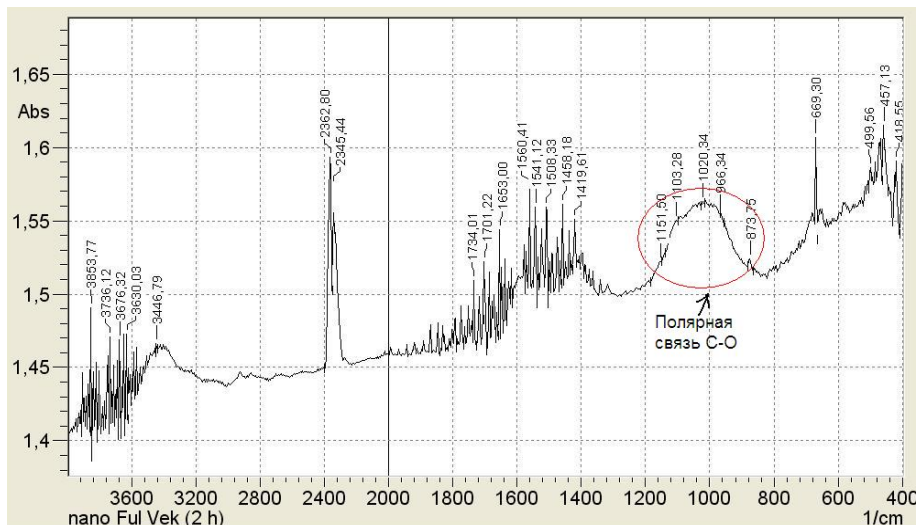


Рис. 2. ИК-спектр суспензии, обработанной в течение 2 часов

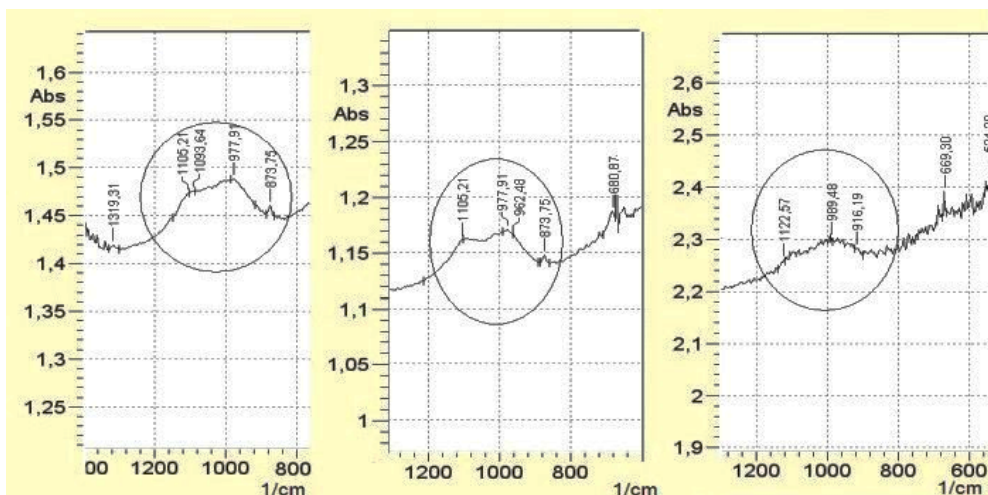


Рис. 3. ИК-спектры суспензий, обработанных в течение 4, 6, 8 часов в рассматриваемом интервале (слева направо)

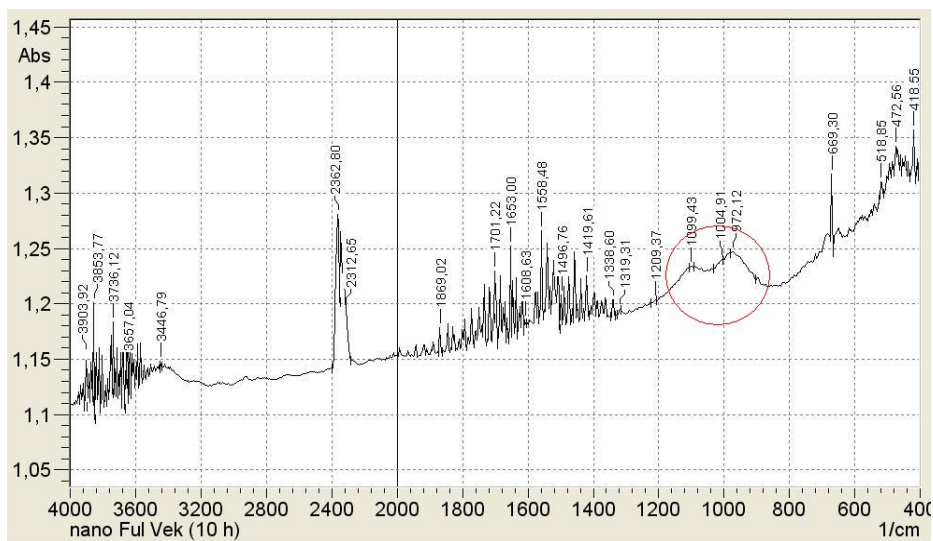


Рис. 4. ИК-спектр суспензии, обработанной в течение 10 часов

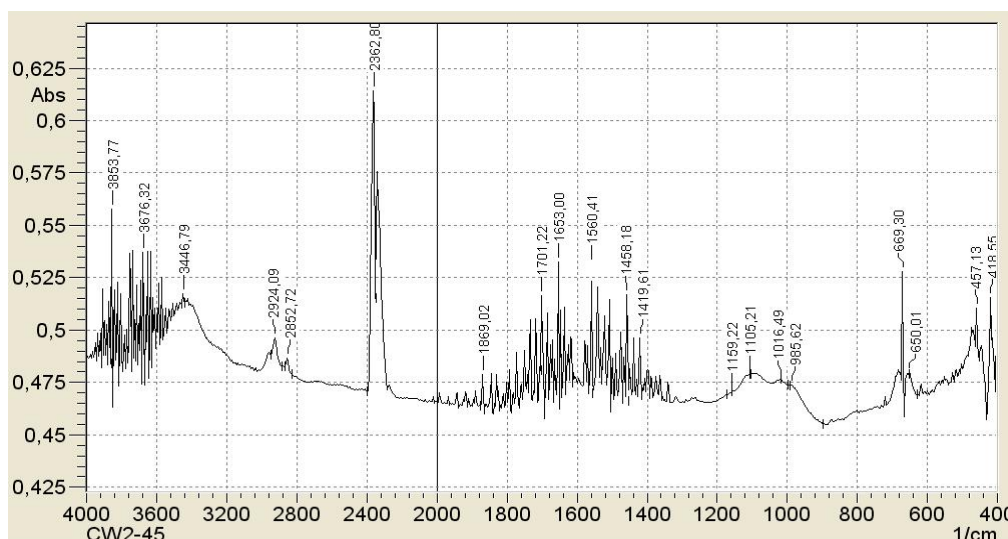
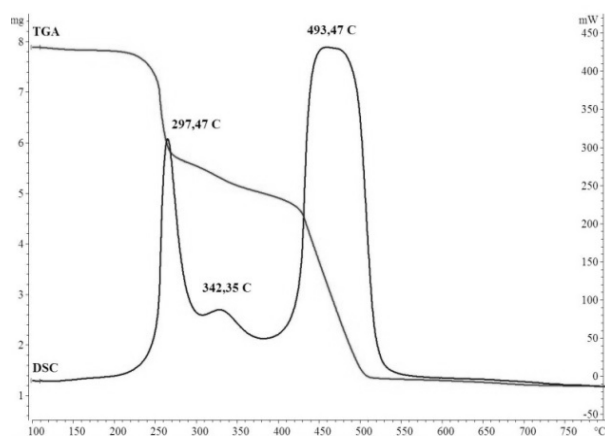
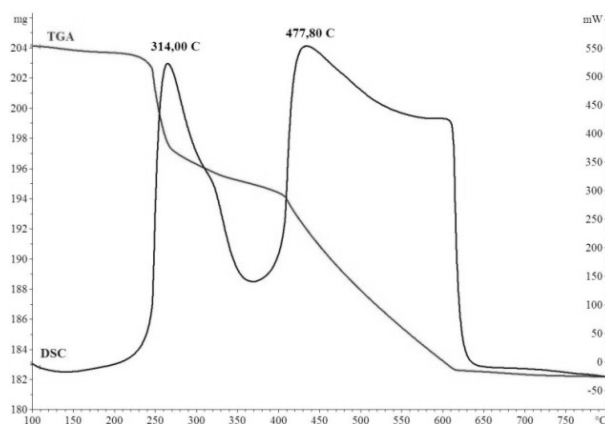


Рис. 5. ИК-спектр МУНТ Masterbatch CW 2-45

Термический анализ суспензий. Деструкция КМЦ в суспензии, диспергированной в течение 2 часов, происходит при температуре 314 °С (рис. 6, а), суспензии, диспергированной в течение 6 часов, – при 297 °С (рис. 6, б).



а



б

Рис. 6. Кривые ДСК суспензии, обработанной в смесителе в течение: а – двух часов; б – шести часов

Углерод, который образовался вследствие деструкции КМЦ, стимулирует окисление углеродных нанотрубок с полным их выгоранием при температуре 493 °С, в то время как углеродные нанотрубки в суспензии со временем обработки 2 часа подвергаются полной деструкции при температуре 600 °С. Таким образом, данные термического анализа показывают расслоение суспензии в процессе длительной, свыше 2 часов обработки в диспергаторе.

Микроскопическое исследование суспензий. На снимке микроструктуры суспензии, диспергированной в течение 2 часов (рис. 7, а), отсутствуют крупные конгломераты КМЦ, т. к. молекулы КМЦ тонким слоем распределены на поверхности нанотрубок. На снимке микроструктуры дисперсии, обработанной в течение 4 часов в смесителе, можно увидеть частичные конгломераты КМЦ за счет их отторжения от поверхности нанотрубок (рис. 7, б). На макроснимке суспензии, обработанной в течение 10 часов в смесителе (рис. 7, в), можно увидеть, что углеродные нанотрубки полностью покрыты коагулированными частицами КМЦ.

Суспензии МУНТ 2 и 10 часов диспергирования были проверены на гипсовых образцах. Механическому испытанию подвергались: контрольные образцы (содержание МУНТ – 0 %), модифицированные образцы с содержанием МУНТ в количестве 0,001–0,01 % от массы вяжущего. Данные механических испытаний представлены на рис. 8. Образцы, модифицированные суспензией МУНТ 2 часов диспергирования, показали увеличение прочности на изгиб и на сжатие на 40 и 48 % соответственно. В то время как образцы, модифицированные суспензией МУНТ 10 часов диспергирования, не показали изменение по прочности на изгиб, произошло уменьшение прочности на сжатие на 14 %.

На рис. 9, а представлена микроструктура контрольного гипсового образца. Анализ микроструктуры гипсового образца без МУНТ показал, что пластинчатые кристаллы хаотично распределены в объеме матрицы, образуя структуру с повышенной

пористостью. В гипсовой композиции с добавлением суспензии МУНТ, диспергированной в течение 2 ч, можно видеть плотные участки без микрощелей, что говорит о том, что МУНТ выступают центрами кристаллизации, на поверхности которых происходит формирование большого количества кристаллов двухводного гипса (рис. 9, б). Это приводит к повышению механической прочности.

На снимке гипсового образца, модифицированного суспензией МУНТ 10 ч диспергирования, также можно видеть скомпонованные плотные участки, однако с большим количеством микротрещин (рис. 9, в). На снимке также можно обнаружить, что имеются крупные поры. Это можно объяснить тем, что МУНТ образуют крупные конгломераты, тем самым проявляя себя в качестве нежелательной примеси.

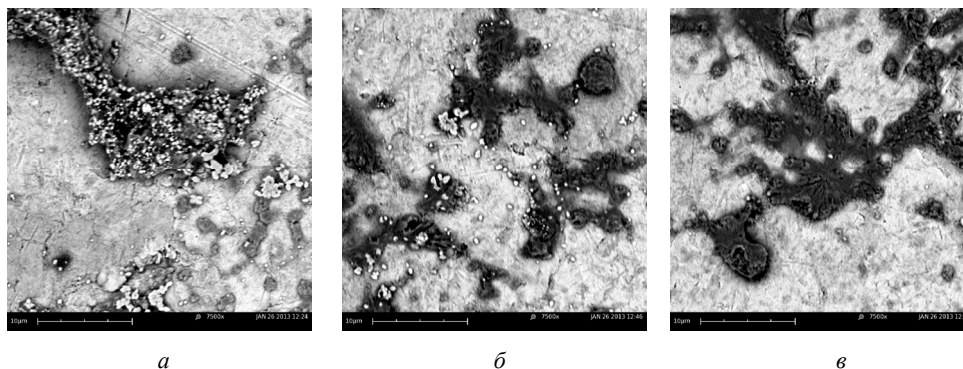


Рис. 7. Микроструктура суспензии при 7500-кратном увеличении, приготавливаемой в течение: а – двух часов; б – четырех часов; в – десяти часов

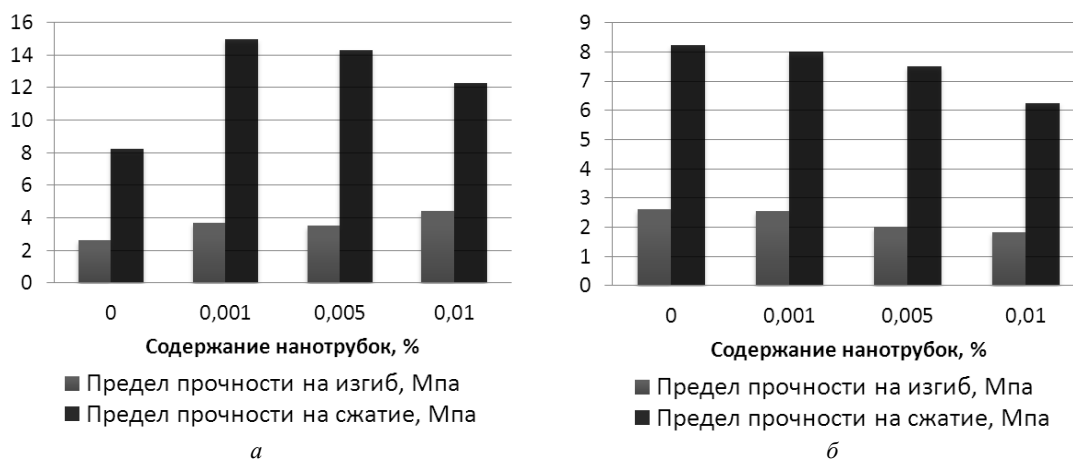


Рис. 8. Результаты механических испытаний модифицированной гипсовой композиции: а – суспензией 2 ч диспергирования; б – суспензией 10 ч диспергирования

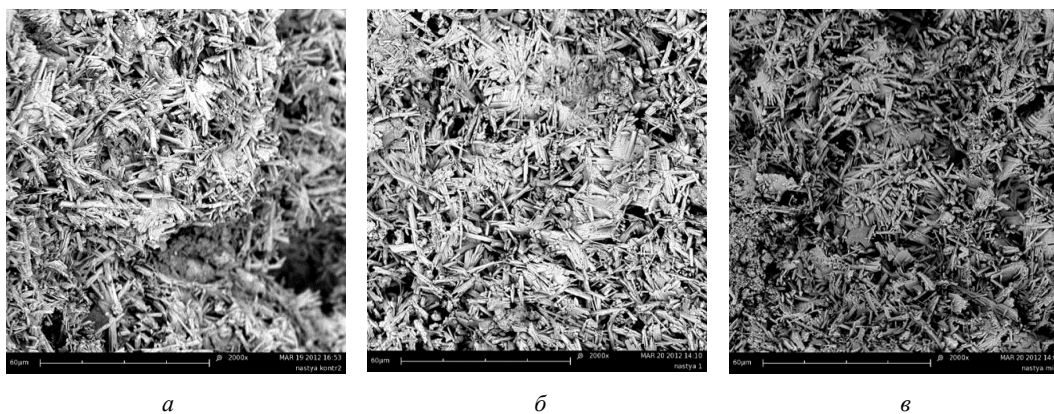


Рис. 9. Микроструктура: контрольного гипсового образца (а); образца, модифицированного суспензией МУНТ 2 ч диспергирования – (б); образца, модифицированного суспензией МУНТ 10 ч диспергирования (в)

Выводы

1. Длительное диспергирование (более двух часов) отрицательно влияет на качество суспензии многослойных углеродных нанотрубок. При увеличении времени диспергирования происходит уменьшение, вплоть до разрушения слоя карбоксиметилцеллюлозы на поверхности углеродных нанотрубок, следовательно, происходит повторная коагуляция нанотрубок в более крупные клубки и гранулы, что является нежелательным явлением, поскольку в результате происходит снижение эффективности суспензии при модификации строительных материалов и сокращение ее устойчивости во времени.

2. В гипсовой композиции, модифицированной суспензией МУНТ двух часов диспергирования, углеродные нанотрубки выступают центрами кристаллизации, что приводит к значительному увеличению прочности на изгиб и на сжатие.

Библиографические ссылки

1. Makar J. M and Beaudoin J. J. Carbon nanotubes and their applications in the construction industry // Proceedings of the 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction. – 2003. – P. 331–341.
2. Weitzel B., Hansen M., Kowald T., Muller T., Spiess H., Trettin H. Influence of multiwalled carbon nanotubes on the microstructure of CSH-Phases // XIII International Congress on the chemistry of cement. – 2011. P. 23–28.
3. Патент Ogden J. Herbert US Patent WO2006091185, 2006-08-31.
4. Фаликман В. Р. Об использовании нанотехнологий и наноматериалов в строительстве. – Ч. 1 // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2009. – № 1. – С. 24–34.
5. Маева И. С., Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Бурьянов А. Ф., Пустовгар А. П. Структурирование ангидритовой

матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками // Строительные материалы. – 2009. – № 6. – С. 4–5.

6. Пудов И. А., Яковлев Г. И., Лушников А. А., Изряднова О. В. Гидродинамический способ диспергации многослойных углеродных нанотрубок при модификации минеральных вяжущих // Интеллектуальные системы в производстве. – 2011. – № 1. – С. 285–293.

7. Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Корженко А., Бурьянов А. Ф., Керене Я., Маева И. С., Хазеев Д. Р., Пудов И. А., Сеньков С. А. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // Строительные материалы. – 2013. – № 2. – С. 25–30.

8. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – are view // Construction and Building Materials. – 2010. – № 24 (11). – P. 2060–71.

9. Механизм действия добавок специальных ПАВ на бетонные композиции. – URL: <http://www.ibeton.ru/a35.php%20%20%20> (дата обращения: 11.06.2013 г.)

10. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. – М. : Наука, 1985. – 398 с.

11. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б. [и др.]. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2007. – 528 с.

12. Ребиндер П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. – М. : Наука, 1979. – 384 с.

13. Горюнев Ю. В., Перцов Н. В., Сумм Б. Д. Эффект Ребиндера. – М. : Наука, 1966. – 199 с.

14. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б. [и др.]. Указ. соч.

15. Ребиндер П. А. Указ. соч.

16. Горюнев Ю. В., Перцов Н. В., Сумм Б. Д. Указ. соч.

17. Пудов И. А. Наномодификация портландцемента водными дисперсиями углеродных нанотрубок : дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2013. – 185 с.

18. Смит А. Л. Прикладная ИК-спектроскопия / пер. с англ. – М. : Мир, 1982. – 328 с. : ил.

- A. I. Politaeva, Master's Degree Student, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
 G. I. Yakovlev, DSc in Engineering, Professor, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
 A. V. Shaybadullina, Post-graduate, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
 A. F. Gordina, Post-graduate, Kalashnikov Izhevsk State Technical University

Studying the aqueous suspensions of multiwalled carbon nanotubes used for modification of composite materials

In this paper, the stability of aqueous suspensions of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) has been studied using the methods of physical-chemical analysis. The dispersion time being increased, the quality of the suspension decreases. The optimum dispersion time of MWCNT suspension in a rotary homogenizer has been found. The results of the physical and chemical studies has been confirmed experimentally in the manufacture of gypsum products. The samples modified with MWCNT suspension dispersed for 2 hours shows an increase in flexural and compressive strength by 40 % and 48 %, respectively, whereas the samples modified with MWCNT suspension dispersed for 10 hours show a decrease in flexural and compressive strength in comparison with the control sample.

Keywords: multiwalled carbon nanotubes, dispergation, suspensions, microstructure, IR-spectral analysis, differential scanning calorimetry.

Получено: 30.10.14