

## МОДИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Деревянко В.Н.<sup>1</sup> *д.т.н., проф.*, Мартыненко Т. В.<sup>1</sup> *асп.*,  
Кондратьева Н.В.<sup>2</sup> *к.т.н., доц.*

<sup>1</sup> *Государственное высшее учебное заведение Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры, Днепропетровск, Украина*

<sup>2</sup> *Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, Украина*

**Введение.** Нанотехнологии создают значительный потенциал для создания высокотехнологичных продуктов и процессов, отличающихся гарантированными показателями надежности, развивают принципы получения современных «суперматериалов» – наноматериалов [1].

**Общие сведения.** Началом интенсивного развития нанотехнологии считают 1984 г., когда был открыт фуллерен – новая форма существования углерода. В 1991 г. был открыт еще один вид углеродных наночастиц – нанотрубки. Нанотрубки представляют собой протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей, а торцы представлены половинками фуллеренов. Третьим, значительно менее известным, семейством углеродных кластеров являются графены, открытые в 2010 г. Это двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом [3, 4].

Существуют и другие, менее изученные фуллероидные структуры. Общим для них является наличие фрагментов смешанной решетки, состоящей из шестиугольников, чередующихся с пятиугольниками (рис.1).

Для их получения необходимы лаборатории или промышленный реактор, атмосфера инертного газа, мощные электромагнитные воздействия и т.п. [2].

В настоящее время перечень основных научно-исследовательских работ, выполняемых за рубежом и в нашей стране в области строи-

тельных наноматериалов и нанотехнологий, достаточно широк и включает [1]:

- высокотехнологичные конструкционные материалы;
- функциональные тонкие пленки;
- новые многофункциональные материалы и компоненты;
- новые датчики, устройства и быстродействующие приборы.

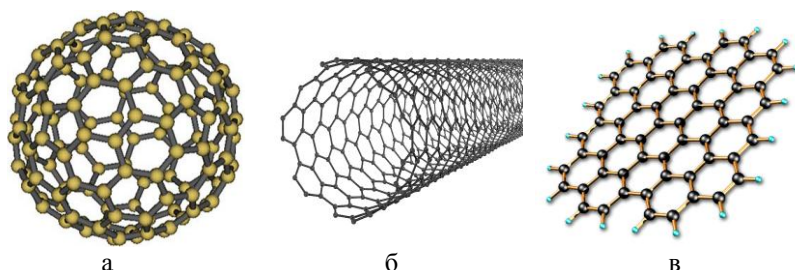


Рис. 1. Углеродные наночастицы:  
а – фуллерен; б – нанотрубка; в – графен

Перспективным направлением является использование наноуглеродных структур (углеродных нанотрубок и фуллеренов) для осуществления направленного структурообразования строительных композитов. Их можно использовать не только как центры кристаллизации, но и как объекты, изменяющие направление и регулирующие скорость физико-химических процессов в твердеющих материалах [5].

На сегодняшний день государственные программы развития нанотехнологий реализуют более 50 государств. В мире организованы и успешно функционируют более 16000 научных центров и «наноконпаний», выполняющие исследования и имеющие разработки в области нанотехнологий и смежных дисциплин.

Всего в мире на такие исследования ежегодно выделяется более \$5,0 млрд., которые примерно поровну распределяются между Азией, Европой и Северной Америкой. Еще около 1 млрд. долл. вкладывается венчурным капиталом [11].

По состоянию на конец октября 2010 года на различные нанотехнологические проекты в России было выделено в общей сложности почти 25 млрд. рублей, а привлечение в 2009 году по линии РОСНАНО 17 млрд. рублей частных инвестиций (порядка \$570 млн), согласно оценкам американской исследовательской компании [Lux Research](#), вывело Россию на 4-е место в мире по инвестициям после США (\$3,3 млрд), Японии (\$2,6 млрд) и Германии (\$0,8 млрд) [12 – 14].

По последним данным утверждена концепция Государственной целевой научно-технической программы «Нанотехнологии и наноматериалы», инвестиции в развитие данного направления исследований возросли в 1,3-1,5 раза.

В 2009г. распоряжением Кабинета Министров Украины на 2010 – 2012 г.г.» [10, 15].

#### **Актуальность работы.**

Основными проблемами, стоящими на пути к модифицированию гипсовых вяжущих на наноуровне являются: равномерное распределение углеродных наноматериалов по всему объему материала, обеспечение стабильности работы наноразмерного модификатора, сохранение реакционной способности и химических свойств наноразмерных модификаторов и добавок в процессе производства строительного композита.

К числу наиболее перспективных модификаторов направленного структурообразования строительных материалов на различной основе следует отнести углеродные наноструктуры (УНС) (фото 1) [16].

Свойства УНС: высокая сорбционная способность, большая некомпенсированная поверхностная энергия, способность к сильным поляризационным взаимодействиям, высокая химическая и термодинамическая устойчивость.

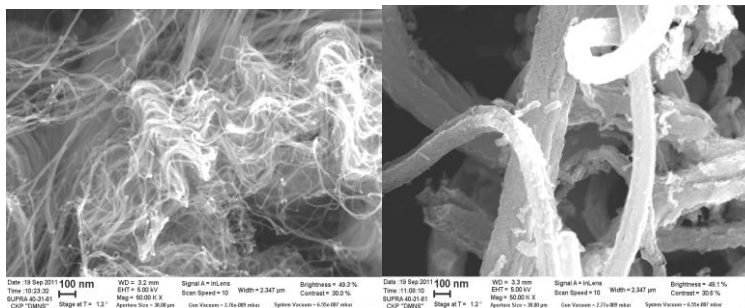


Фото 1. Изображения электронной сканирующей микроскопии УНС

Группой ученых (Пономарев А.Н., Ваучский М.Н., Никитин В.А. и др.) представлено изобретение состава на основе минеральных вяжущих, таких как цемент, известь, гипс или их смеси, и может найти применение в промышленности строительных материалов [9].

Композиционные материалы на минеральной основе получают все большее развитие и находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Среди многообразия таких материалов сле-

дует выделить композиционные материалы на основе сульфата кальция (минерал  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), которые обладают рядом положительных качеств – невысокие энергозатраты при получении, относительно низкая плотность, огнестойкость, хорошие теплоизоляционные свойства. Однако они имеют ряд недостатков, сдерживающих их развитие – невысокие физико-механические характеристики и малая долговечность, проявляющаяся в ползучести конструкций при их увлажнении, низкая водостойкость.

Решением данной проблемы может послужить применение существующих нанотехнологий и наноматериалов для создания наномодификаторов, использование которых позволит в значительной степени повысить физико-механические качества, увеличить эксплуатационный период изделий на основе гипса.

В лаборатории Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры проведен ряд исследований влияния углеродных нанотрубок (УНТ) на свойства гипсового вяжущего.

Для исследований использовались УНТ – СООН (1%) в пластификаторе макромер П-10 (табл. 1), изготовленные Владимирским государственным университетом имени А.Г. и Н.Г. Столетовых. Строительный гипс марки Г-5-Н-Пс ОАО «Ивано-Франковскцемент» по ДСТУ Б В.2.7 – 82:2010.

Таблица 1

Свойства УНТ

Количество слоев	Не более 30
Длина	$\geq 2$ микрон
Диаметр	10-60 нм
Чистота	95%
Насыпная плотность	560 кг/м <sup>3</sup>
Удельная поверхность	120м <sup>3</sup> /гр

Для более равномерного перемешивания гипсового вяжущего с наномодификатором, рекомендуется применять ультразвуковые диспергаторы [8].

В ходе работы добавку вводили в количестве 0,0002% – 0,2 % от массы гипсового вяжущего в воду затворения в виде водной дисперсии, тщательно перемешивая, но без ультразвукового воздействия. Суспензия содержит 1% (по массе) углеродсодержащего нанопорошка и является по сути концентратом, который в соответствующем (рас-

считанном) количестве добавляется в воду затворения. Время жизни суспензии составляет от 5 до 8 часов.

Полученные образцы 40×40×160 мм испытывали в соответствии с ДСТУ Б В.2.7-82:2010 в возрасте 2-х часов.

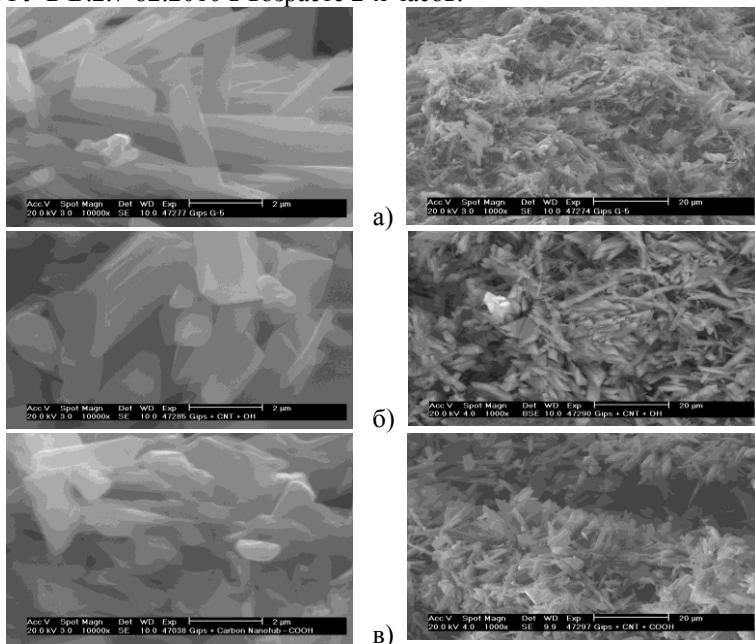


Фото 2. Микрофотографии гипсовой композиции а) без добавления УНТ; б) с добавлением УНТ-ОН ; в) с добавлением УНТ-СООН

В качестве критериев оптимальности влияния УНТ на свойства гипсового вяжущего использовали В/Г – водогипсовое отношение, сроки схватывания, прочностные характеристики (табл.2, 3).

Таблица 2

Результаты исследований

№ п/п	% УНТ (сверх 100%)	В/Г, %	Сроки схватывания, мин		Прочность, МПа	
			начало	конец	сжатие	изгиб
1	–	58	16	24	5,5	3,2
2	0,0002	58	10	16	8,0	3,23
3	0,002	58	9	13	8,0	3,85
4	0,005	58	8	13	8,1	3,6
5	0,05	58	8	12	8,45	3,95
6	0,2	58	11	17	7,86	3,6

Таблица 3.

Прочностные характеристики гипсовых образцов в возрасте 7 суток

№ п/п	Наименование материала	Рсж сухих обр.	Рсж влажных обр.	Кр
1	Гипс Г-5	10,25	4,09	0,4
2	Г-5 + ПАВ	11,7	5,8	0,49
3	Г-5 + УНТ	17,8	14,1	0,8

При использовании наноразмерного модификатора в виде многослойных углеродных нанотрубок достигается повышение физико-механических показателей при оптимальном содержании нанотрубок 0,005 % – 0,05 % (рис. 1). Исходя из литературных данных, можно предположить, что повышение прочностных показателей связано с очень высокой удельной поверхностью нанодисперсного модификатора. Углеродные нанотрубки имеют повышенную физико-химическую активность, в силу которой могут изменять процессы структурообразования.

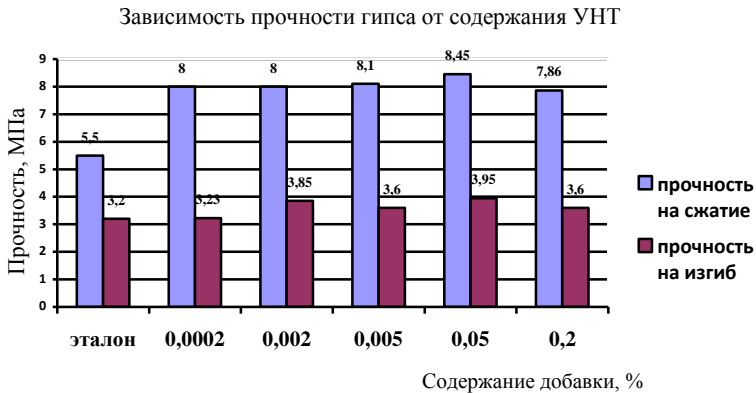


Рис.2. Диаграмма зависимости прочности гипсового вяжущего в зависимости от количества вводимого наномодификатора

Таким образом, с повышением механических характеристик гипсовых композиций при введении модифицирующих добавок происходит, по всей вероятности, формирование структуры с более плотной упаковкой кристаллов (рис. 3). Кроме того, с введением углеродных нано-

трубок осуществляется нанодисперсное армирование гипсового камня, которое дополнительно усиливает ангидритовую матрицу [17, 18].

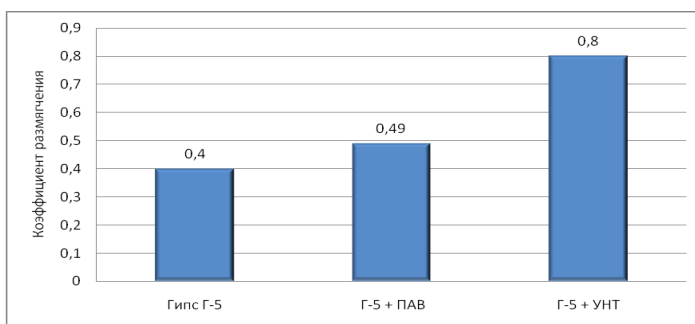


Рис. 3. Коэффициент размягчения гипсовых образцов

### ***Выводы***

Исследования показали, что модифицирование гипса многослойными УНТ приводит к увеличению его прочности на сжатие и изгиб. Экспериментально установлена оптимальная концентрация УНТ которая составила 0,005% – 0,05% от массы сухого вяжущего, при которой наблюдается наибольший прирост прочности – от 30 до 54%.

Результаты проводимых в настоящее время научно-исследовательских работ по наноструктурированию строительных композиций с использованием фуллероидных наномодификаторов позволяют прогнозировать создание совершенно новых строительных материалов, обладающих уникальными свойствами.

### **Summary**

**The analytical review and preliminary studies given in the article show that the construction industry, including the industry of building materials, can get quite tangible benefit from nanotechnologies.**

1. Фаликман В. Р. Нанотехнологии бетон: реальность и перспективы / В. Р. Фаликман // Евробетон 3 (3), 2010. – С. 6 – 11.
2. Ваучский М. Н. Нанобетон: мифы и реальность / М. Н. Ваучский // Стройпрофиль – 2007. – № 8 (62)
3. Фуллерены – Википедия [Электронный ресурс]
4. Углеродные нанотрубки – Википедия [Электронный ресурс]
5. Королев Е.В. Модифицирование строительных материалов нанокремнеземными трубками и фуллеренами / Королев Е.В., Баженов Ю.М., Береговой В.А. // Строительные материалы – наука, 2006, – №8. – С. 2 – 4

6. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: Учеб. Пособие для студ. высших учебных заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: 2005, – 192 с.
7. Епифановский И.С. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллероидов / Епифановский И.С., Пономарев А.Н. // Перспективные материалы. 2006, №2, – С. 15-18.
8. Ялунина О.В. Модификация материалов на основе гипса углеродными наносистемами [Электронный ресурс] // О.В. Ялунина, И.В. Бессонов, Ижевск, 2008. [rosgips.ru/files/SBORNIK2008\(27\).doc](http://rosgips.ru/files/SBORNIK2008(27).doc)
9. Патент Российская Федерация. Композиция для получения строительных материалов / Пономарев А.Н., Ваучский М.Н., Никитин В.А. и др. № 2233254. 2004 : Оpubл. 27.07.2004.
10. Приходько А.П. Нанотехнологии: состояние, направления и тенденции развития в производстве строительных материалов / А.П. Приходько, Н.С. Сторчай // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Днепропетровск, ПГАСА, 2009
11. Стасовский Ю.Н. Нанотехнологии и наноматериалы – приоритеты XXI / Ю.Н. Стасовский [Электронный ресурс] // Металл Журнал. Металлургическая и горнорудная промышленность, № 3, 2008. [www.metaljournal.com.ua](http://www.metaljournal.com.ua)
12. Дмитриев А.Н. Проблемы внедрения, управления и оценки экономической эффективности инноваций с применением нанотехнологий / А.Н. Дмитриев, А. Брума // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – № 9.
13. Нанотехнологии в России – Википедия [Электронный ресурс]
14. <http://www.rosbalt.ru/main/2007/04/26/294547.html>
15. <http://www.kmu.gov.ua>
16. Закревская Л.В. Анализ механизма упрочнения ячеистых бетонов, модифицированных углеродными наноструктурами / Л.В. Закревская, Ю.В. Баранова, В.Е. Ваганов, С.Ю. Петрунин, Р.Н. Дживак // Молодая наука в классическом университете: тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых. – Иваново: Иван. гос. университет, 2012. 76 – 77 с.
17. Токарев Ю.В. Композиционные материалы на основе сульфата кальция, модифицированные ультрадисперсными минеральными порошками: автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. технич. наук : спец. 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы» / Ю.В. Токарев. – Пермь, 2010. – 19 с.
18. Токарев Ю.В., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Кузьмина И.С. Модифицирование ангидритовых вяжущих ультрадисперсным отходом производства // Труды международной научно-технической конференции «Стройкомплекс–2008». – Ижевск, 2008. С. 180–184.