

**УДК 666:913**

**ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

**ЗМІНА СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ, МОДИФІКОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ**

**MODIFICATIONS OF THE GYPSUM BINDER MODIFIED CARBON NANOTUBES**

**Дерев'янку В. Н., д.т.н., проф., Чумак А. Г., асп., Мартыненко Т. В.,** (ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», г. Днепропетровск) **асп., Кондратьева Н. В.** (ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск)

**Дерев'янку В. Н., д.т.н., проф., Чумак А. Г., асп., Мартиненко Т. В.,** (ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», м.Дніпропетровськ) **асп., Кондратьєва Н. В.** (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ)

**Derevjanko V.N., doctor of technical sciences, Professor, Chumak A.G. post-graduate student, Martinenko T.V.** (SHEE "Dnieper State Academy of Civil Engineering and Architecture", Dnepropetrovsk) **post-graduate student, Kondratieff N. V.** (SHEE "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnepropetrovsk)

**Данная статья освещает изменение структуры и свойств гипсовых вяжущих, модифицированных углеродными нанотрубками**

**Дана стаття висвітлює зміну структури і властивостей гіпсових в'язучих, модифікованих вуглецевими нанотрубками**

**This article highlights modifications of the gypsum binder modified carbon nanotubes**

**Ключевые слова:**

Нанотехнология, нанодобавка, наноструктурированные материалы.

Нанотехнології, нанодобавка, наноструктуровані матеріали.

Nanotechnology, nanoadditive, safety application, nan-structured materials.

**Введение.** Одним из перспективных способов управления процессами структурообразования композитов на основе минеральных вяжущих, является модификация матрицы материала наночастицами, в том числе углеродными нанотрубками и нановолокнами [1].

**Актуальность.** Композиционные материалы на минеральной основе получают все большее развитие и находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. К перспективным материалам можно отнести гипсовые и гипсосодержащие материалы, которые обладают рядом положительных качеств, таких как малые энергозатраты при их получении, относительно низкая плотность, повышенная огнестойкость, хорошие теплоизоляционные свойства [2]. Однако имеется и ряд недостатков – это невысокие физико-механические характеристики, долговечность, а так же низкая водостойкость.

**Целью** исследований являлось изучение влияния наномодификаторов на процесс гидратации минеральных вяжущих.

Анализ литературы свидетельствует о положительном влиянии углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нановолокон (УНВ) на прочность, морозостойкость, водопоглощение и коррозионную стойкость гипсовых композитов [3]. Тем не менее, существует ряд проблем, связанных с применением УНТ в качестве наномодифицирующей добавки в вяжущих композициях. Это связано с химической инертностью углеродных наночастиц и их склонностью образовывать агломераты под действием Ван-дер-Ваальсовых сил.

Равномерность распределения нанотрубок в объеме композита во многом зависит от однородности распределения отдельных наночастиц в воде затворения.

На сегодняшний день, разработаны различные способы разделения УНТ, основанные на ультразвуковом и механическом воздействии, позволяющие получать стойкие коллоидные растворы на основе углеродных наноструктур.

Исходя из литературных данных [4], известно, что появление на стенках УНТ функциональных групп облегчает разрушение пучков трубок и позволяет получать устойчивые суспензии.

**Функционализация.** Одним из способов управляемой регулировки структуры (а соответственно и тонкого варьирования свойств) является химическая модификация углеродных нанотрубок за счет создания дополнительных ковалентных связей (например, гидроксильной, карбоксильной группы и др.) (рис. 1).

**Карбоксилизация** многостенных углеродных нанотрубок осуществлялась путем взаимодействия последних с различными минеральными кислотами.

Для окисления УНТ гидроксильными группами использовали механохимический метод, который заключался в совместном помоле УНТ и щелочи в течении 60 минут.

На рисунке 2 представлены УНТ после ультразвуковой обработки. В отличие от исходных функционализированные углеродные нанотрубки не образуют крупных агломератов и хорошо разделены.

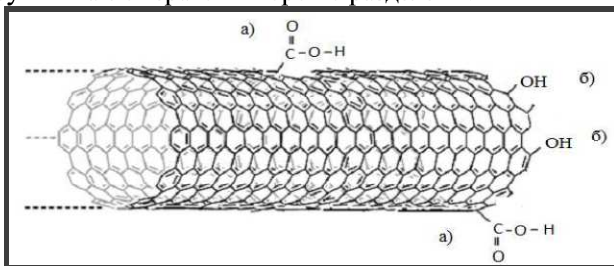


Рис. 1. Схема модификации углеродных нанотрубок (функционализации): а) карбоксильными группами; б) гидроксильными группами.

**Ход работы.** Исследования заключались в синтезе суспензии на основе углеродных нанотрубок, воды и поликарбоксилатного пластификатора, изготовлении образцов гипсового композита, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками, определении основных физико-механических показателей и изучении микроструктуры полученных материалов.

В работе использовали следующие материалы: гипсовое вяжущее, УНТ, пластификатор и дистиллированную воду. Характеристики материалов представлены в таблицах 1, 2.

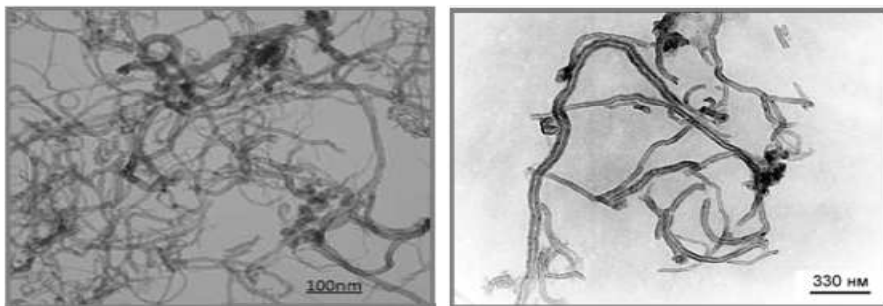


Рис. 2. Микрофотографии многослойных углеродных нанотрубок: (а) – чистые УНТ; (б) – модифицированные УНТ.

Таблица 1.

Свойства гипсового вяжущего

Гипсовое вяжущее	В/Г, %	Сроки схватывания, мин		Прочность, МПа	
		начало	конец	при сжатии	при изгибе
Г-5	65	7	12	3,35	2,1

Армирующим компонентом являлись многослойные углеродные нанотрубки, параметры которых приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Свойства многослойных углеродных нанотрубок

Материал	Количество слоев	Длина	Диаметр	Удельная поверхность	Чистота
Многослойные УНТ	Не более 30	2-5 мкм	10-60 нм	120 м <sup>2</sup> /г	95 %

В качестве эталонного образца принято гипсовое вяжущее с добавкой поверхностно-активного вещества в количестве 0,4% от массы вяжущего (табл. 3).

Таблица 3.

Состав и свойства эталонного образца

Гипс, %	ПАВ, %	В/Г, %	рН	Сроки схватывания, мин		Прочность, МПа	
				начало	конец	при сжатии	при изгибе
100	0,4	59	7,2	6	8	4,6	2,2

Для повышения устойчивости коллоидного раствора воды затворения с углеродными нанотрубками и снижения седиментационного эффекта, присущего наночастицам, применялся поликарбоксилатный суперпластификатор. Полученная дисперсия обрабатывалась ультразвуком в течении 15 минут при чистоте колебаний 22 000 Гц и в последующем смешивалась с водой затворения, при этом определяли значение водородного показателя (рис. 3).

Далее образцы балочки изготавливались по стандартной методике согласно ДСТУ Б В.2.7-82:2010 в возрасте 2-х часов.

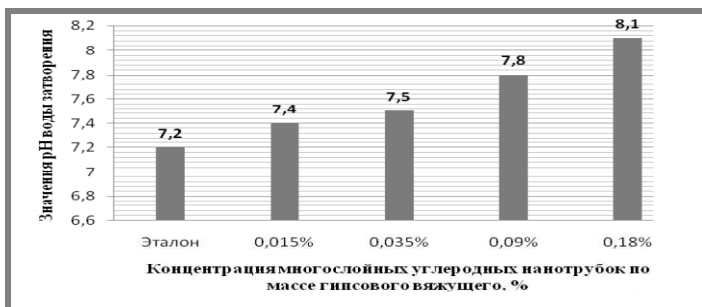


Рис. 3. Изменение значение водородного показателя воды затворения.

По данным, представленным рис. 3, видно, что при увеличении концентрации углеродных нанотрубок происходит повышение рН коллоидного раствора с 7,2 до 8,1, что оказывает влияние на процессы

гидратации гипса, а следовательно и на процессы структурообразования и физико-механические свойства конечного материала. Установлено, что в данном случае повышение значения водородного показателя приводит к повышению прочностных характеристик гипсового вяжущего.

Отмечается, что с увеличением содержания нанодобавки происходит монотонное повышение прочностных характеристик композиционного материала. При концентрации добавки УНТ 0,18% достигается максимальный прирост прочности, который составляет 29% (рис. 4).

На рисунке 5 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 интенсивному росту прочности (до 28 %) в сравнении с не модифицированными трубками.

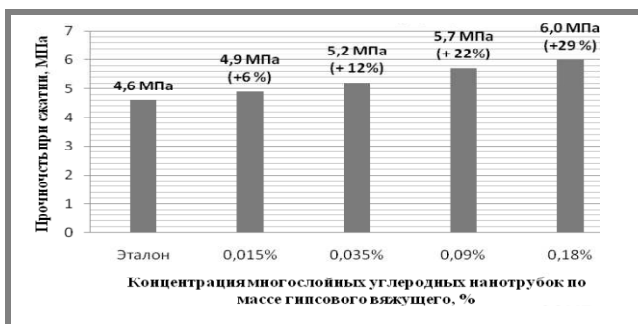


Рис. 4. Гистограмма влияния углеродных нанотрубок на прочность гипсового вяжущего.

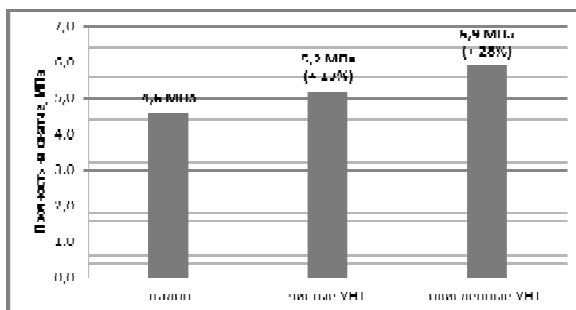


Рис. 5. Зависимость прочности при сжатии композита на основе гипса в зависимости от поверхностной функционализации углеродных нанотрубок

Анализ микроструктуры образцов (рис. 6) гипсовой композиции показал, что без модифицирующей добавки образуется рыхлая структура гипсовых образцов со значительным количеством пор (рис. 6 а). Введением

многослойных углеродных нанотрубок достигается формирование протяженных игольчатых структур с плотной упаковкой кристаллогидратов с увеличенной площадью контактов между кристаллами новообразований (рис. 6 б, в), что приводит к существенному повышению прочности гипсового материала.

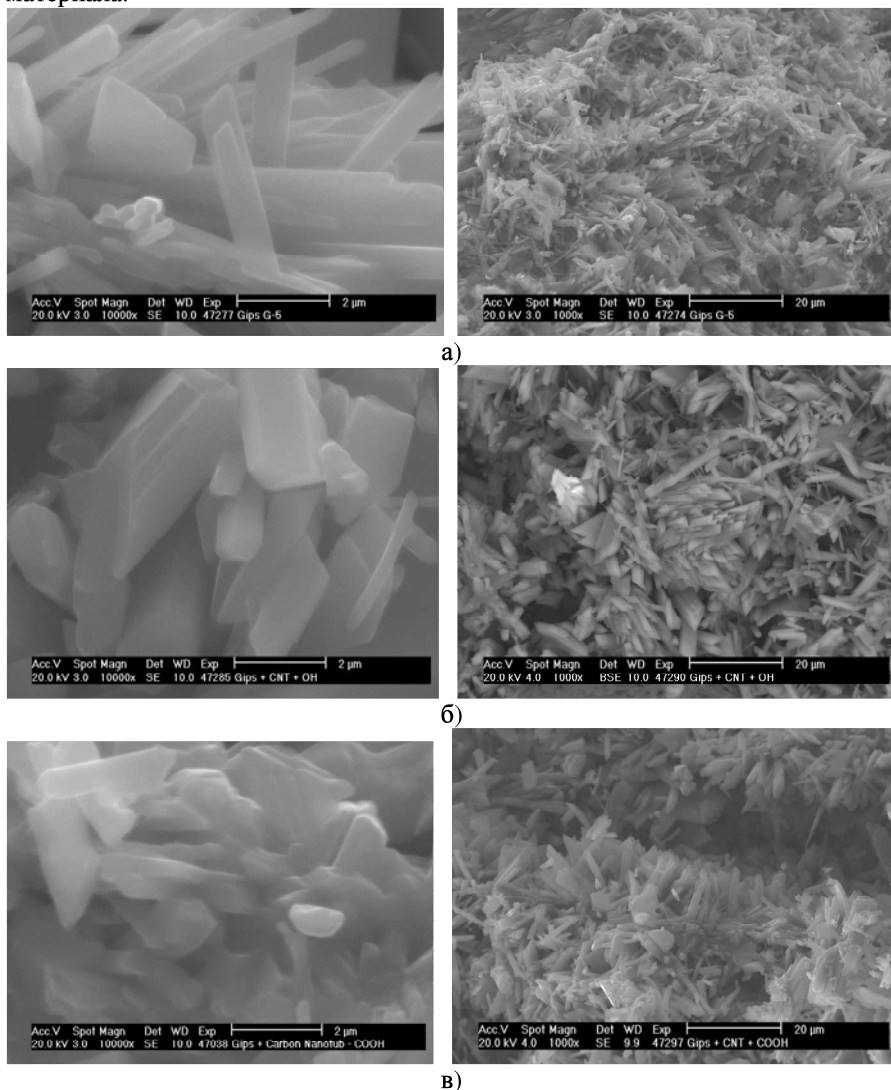


Рис. 6. Микрофотографии гипсовой композиции:

а) без добавления УНТ; б) с добавлением УНТ-ОН в) с добавлением УНТ-COOH

Возможно предположить, что нанодисперсные добавки УНТ играют роль «центров кристаллизации», по поверхности которых происходит структурирование гипсовой матрицы с достижением повышения прочностных характеристик гипсовой композиции. Это связано с тем, что во время роста кристаллы частично прорастают друг в друга и образуют пространственную сеть, пронизывающую и связывающую весь гипсовый камень в единое целое.

Методами квантовой химии изучалось взаимодействие каркасных углеродных структур с ионами и солями кальция на примере двухводного гипса. Представлено влияние углеродной поверхности на структуру молекулы двухводного гипса, а также предложены теории о механизмах влияния УНТ на структуру и механические свойства гипсовых композитов.

В основу модели гидратации гипса была положена теория Ле Шателье, по которой полуводный гипс, взаимодействуя с водой, растворяется с образованием раствора насыщенного ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Растворимость  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в четыре раза выше, чем  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому в жидкой фазе возникают условия для образования зародышей кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и выпадение их из раствора. Это способствует уменьшению концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  и создает условия для растворения новых порций исходного вещества.

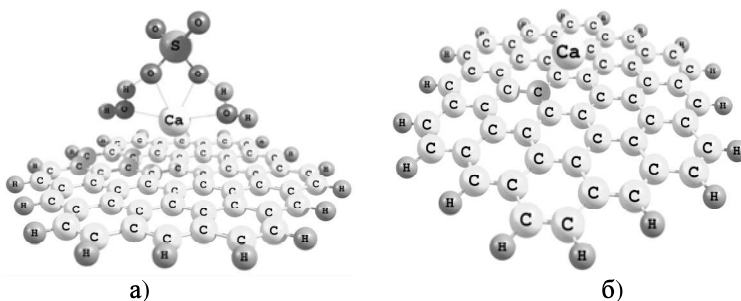


Рис. 7. Модельные фрагменты поверхности УНТ, взаимодействующие с:  
а) – молекулой гипса; б) ионом  $\text{Ca}^{2+}$

Расчет взаимодействия молекулы двухводного гипса с поверхностью УНТ показал, что молекула склонна к химическому взаимодействию с поверхностью [5] через ион кальция (рис. 7). Проведенные расчеты показали, что при химическом взаимодействии молекулы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с графеноподобной поверхностью существенно меняется заряд иона  $\text{Ca}^{2+}$  (около 16% по сравнению с исходным), а заряды остальных атомов изменяются не более, чем на 2%. Это позволяет сделать вывод о незначительном изменении химической активности периферийных атомов молекулы, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях в кристалле двухводного гипса.

## **Выводы.**

1. Экспериментально установлено, что модифицирование гипса многослойными УНТ приводит к увеличению его прочности на сжатие. При содержании нанотрубок 0,18% наблюдается прирост прочности до 30%.

2. Введение в гипсовые композиции углеродных наноструктур приводит к образованию мелкокристаллической игольчатой структуры повышенной плотности. Наличие игольчатых структур свидетельствует об увеличении прочностных характеристик материала, так как они выполняют армирующую роль и дискретное наноструктурирование гипсовых систем.

3. 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 немодифицированных углеродных нанотрубок прирост прочности при содержании добавки 0,035% составляет лишь 13-15%.

4. 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.

5. Взаимодействие молекулы двуводного гипса с графеноподобной поверхностью является химическим процессом, что подтверждается методами квантово-химического анализа. Повышение прочности гипсового композита, содержащего УНТ, обусловлено, ускоренным процессом кристаллизации двуводного гипса вблизи графеновой поверхности. Таким образом, можно предположить, что УНТ являются центрами кристаллизации в гипсовом композите.

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. Чумак А.Г. Структура и свойства композиционного материала на основе гипсового вяжущего и углеродных нанотрубок // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2013. № 2. С. 24–34. URL: <http://www.nanobuild.ru>. 3. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Пудов И.А., Лушникова А.А. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // Строит. материалы. – г. Москва 2011. № 2. С. 47-51. 4. Петренко Д.Б. Модифицированный метод Бозма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках / Электронный журнал «Вестник Московского государственного областного университета» [www.evestnik-mgou.ru](http://www.evestnik-mgou.ru). Химия, 2012. – №1. 5. Решетняк В.В. Взаимодействие ионов кальция с каркасными углеродными наноструктурами / В.В. Решетняк, В.Е. Ваганов, А.Г. Чумак, С.Ю. Петрунин, М.Ю. Попов // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов. – Днепропетровск, ПГАСА, 2013..