

*А.Г. ЧУМАК, В.Н. ДЕРЕВЯНКО, С.Ю. ПЕТРУНИН и др. Структура и свойства композиционного материала...*

УДК 666:913

ЧУМАК Анастасия Геннадьевна, аспирант<sup>1</sup>;  
ДЕРЕВЯНКО Виктор Николаевич, д.т.н., проф.<sup>1</sup>;  
ПЕТРУНИН Сергей Юрьевич, аспирант<sup>2</sup>;  
ПОПОВ Максим Юрьевич, аспирант<sup>2</sup>;  
ВАГАНОВ Виктор Евгеньевич, канд. техн. наук, доцент<sup>2</sup>

CHUMAK Anastasia Gennadievna, Post-graduate Student<sup>3</sup>;  
DEREVYANKO Viktor Nikolayevich, Ph.D. in Engineering<sup>3</sup>;  
PETRUNIN Sergey Yuryevich, Post-graduate Student<sup>4</sup>;  
POPOV Maksim Yuryevich, Post-graduate Student<sup>4</sup>;  
VAGANOV Viktor Yevgenyevich, Ph.D. in Engineering, Associate Professor  
of Nanotechnology and Theoretical Physics Department<sup>4</sup>

---

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON GYPSUM BINDER AND CARBON NANOTUBES

---

Целью данной работы является проведение исследований в области модифицирования матрицы гипсового вяжущего и изучение влияния многослойных углеродных нанотрубок на структуру и физико-механические свойства полученных композитов.

Изучение механизмов структурообразования гипсовых вяжущих с использованием наномодифицирующих добавок позволяет управлять процессами получения гипсовых материалов и изделий из них с заданным комплексом свойств.

Основными проблемами на пути к наномодифицированию вяжущих являются: равномерное распределение углеродных наноструктур по всему объему материала и обеспечение стабильности работы наноразмерного модификатора в процессе производства строительного композита.

---

<sup>1</sup> ГБУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», г. Днепропетровск, Украина

<sup>2</sup> Владимирский Государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир, Россия

<sup>3</sup> «Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture», Dnepropetrovsk, Ukraine

<sup>4</sup> Vladimir State University, Vladimir, Russian Federation

The aim of this work is to carry out a number of studies in the area of nanomodification of gypsum binder matrix and to investigate the influence of multilayer carbon nanotubes on the structure, physical and mechanical properties of obtained composites.

The study of the gypsum binders structure formation mechanisms with the use of nanoadditives makes it possible to control the production processes of gypsum materials and articles with the given set of properties.

The main tasks of the binder nanomodification are: even distribution of carbon nanostructures over the whole volume of material and provision of stability for the nanodimensional modifier during production process of the construction composite.

**Ключевые слова:** наномодификация, структурообразование, гипсовые вяжущие, углеродные нанотрубки.

**Key words:** nanomodification, structure formation, gypsum binders, carbon nanotubes.

## Введение

**В** настоящее время наиболее перспективным направлением в области строительного материаловедения является получение современных композиционных материалов, обладающих повышенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, а так же рядом новых функциональных свойств.

Открытие в 1991 году японским ученым Сумио Ииджимой углеродных нанотрубок относится к наиболее значимым достижениям современной науки последних лет [3]. Эта форма углерода по своей структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллереном. Однако многие свойства углеродных нанотрубок не имеют с ними ничего общего [4–6]. Это позволяет рассматривать и исследовать нанотрубки как самостоятельный материал, обладающий уникальными прочностными характеристиками, сверхэлектропроводимостью и теплопроводностью [2].

## Актуальность

Композиционные материалы на минеральной основе получают все большее развитие и находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Среди многообразия таких материалов следует выделить композиты на основе сульфата кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), которые обладают рядом положительных качеств, таких как малые энергозатраты при их получении, относительно низкая плотность, повышенная огнестойкость, хорошие теплоизоляционные свойства. Однако имеется и ряд недостатков – это невысокие физико-механические характеристики и долговечность, а так же низкая водостойкость.

На сегодняшний день использование углеродных нанотрубок для осуществления направленного структурообразования гипсовых композитов является наиболее перспективным способом получения материалов с более плотной и упорядоченной структурой, повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами [7].

Основными проблемами, стоящими на пути к модифицированию гипсовых вяжущих на наноуровне, является равномерное распределение углеродных наночастиц по всему объему материала в процессе производства строительного композита.

Целью данной работы является изучение влияния добавки многослойных углеродных нанотрубок на структуру и физико-механические свойства гипсовых вяжущих.

Твердение гипсовых вяжущих проходит в несколько этапов.

На первом этапе (подготовительном) частицы полуводного гипса, приходя в соприкосновение с водой, начинают растворяться с поверхности до образования насыщенного раствора. Одновременно начинается гидратация полуводного гипса. Этот период характеризуется пластичным состоянием теста.

На втором этапе (коллоидации) наряду с гидратацией растворенного полугидрата и переходом его в двуводный гипс происходит прямое присоединение воды к твердому полуводному гипсу. Это приводит к возникновению двуводного гипса в виде высокодисперсных кристаллических частичек. Двуводный гипс обладает значительно меньшей растворимостью (примерно в 5 раз), чем полуводный. Поэтому насыщенный раствор по отношению к исходному полуводному гипсу является пересыщенным по отношению к образующемуся двуводному гипсу, и тот,

*А.Г. ЧУМАК, В.Н. ДЕРЕВЯНКО, С.Ю. ПЕТРУНИН и др. Структура и свойства композиционного материала...*

выделяясь из раствора, образует коллоидно-дисперсную массу в виде геля, в которой кристаллики двугидрата связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами молекулярного сцепления. Этот период характеризуется схватыванием (загустеванием).

На третьем этапе (кристаллизации) образовавшийся неустойчивый гель перекристаллизовывается в более крупные кристаллы, которые срастаются между собой в кристаллические сростки, что сопровождается твердением системы и ростом ее прочности.

Указанные этапы накладываются один на другой и продолжаются до тех пор, пока весь полуводный гипс не перейдет в двуводный. К этому времени достигается максимальная прочность системы. Дальнейшее увеличение прочности гипсового камня происходит вследствие его высыхания. При этом из водного раствора выделяется частично оставшийся в нем двуводный гипс, упрочняющий контакты между кристаллическими сростками. При полном высыхании рост прочности прекращается.

В качестве критериев оптимальности влияния углеродных нанотрубок на свойства гипсового вяжущего использовали водогипсовое отношение, сроки схватывания, прочностные характеристики, значение водородного показателя воды затворения.

Углеродные нанотрубки, как уже отмечалось, обладают высокими механическими характеристиками и рассматриваются как эффективное средство повышения физико-механических свойств композитных материалов. Они имеют свободные химические связи [1], поэтому могут обеспечивать лучшее сцепление в гипсовой матрице и, как следствие, повышать прочность материала.

В рамках настоящего исследования использовались многослойные углеродные нанотрубки, полученные на установке каталитического пиролиза углеводородов центра углеродных наноматериалов Владимирского государственного университета имени А.Г. и Н.Г. Столетовых. Микрофотографии структуры и свойства полученного наноматериала представлены на рис. 1 и в табл. 1 соответственно.

В качестве вяжущего использовался гипс марки Г-5 производственного предприятия «Гипс Кнауф», Россия. Характеристики гипса представлены в табл. 2. Для повышения устойчивости суспензии в раствор углеродных нанотрубок и воды добавлялся поликарбоксилатный пластификатор П-11 научно-производственного предприятия «Макромер», г. Владимир, Россия.

А.Г. ЧУМАК, В.Н. ДЕРЕВЯНКО, С.Ю. ПЕТРУНИН и др. Структура и свойства композиционного материала...

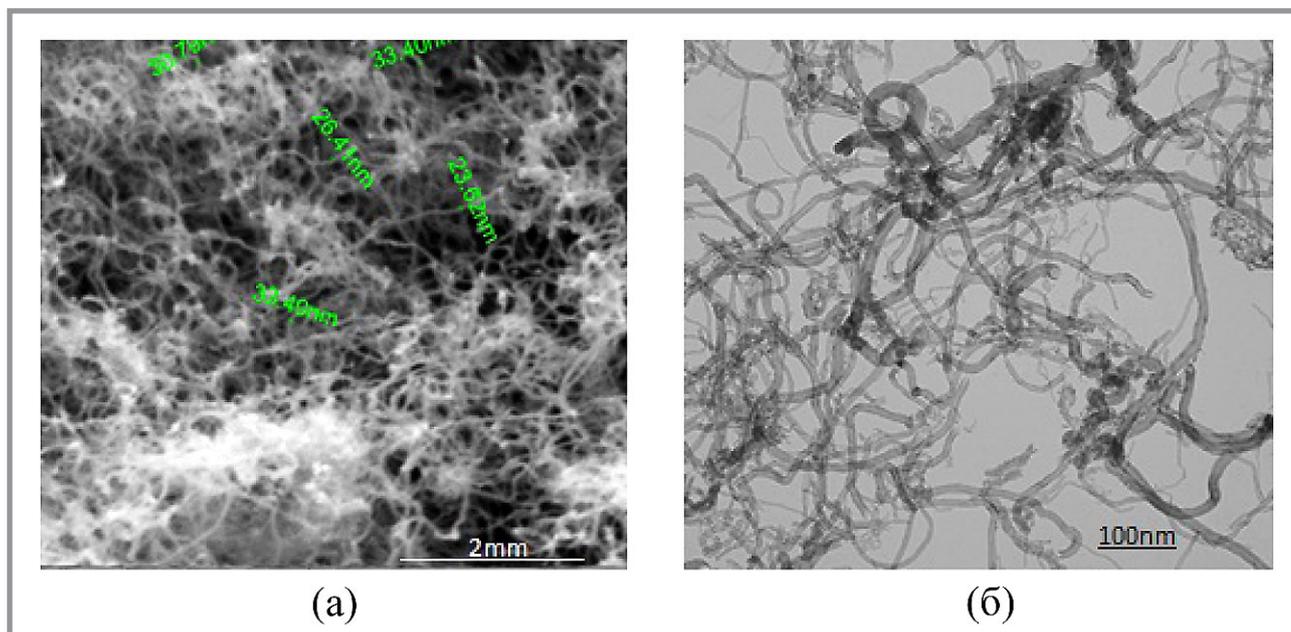


Рис. 1. Микрофотографии многослойных углеродных нанотрубок: (а) – растровая электронная микроскопия; (б) – просвечивающая электронная микроскопия

Таблица 1

Свойства многослойных углеродных нанотрубок

Наименование материала	Количество слоев	Длина	Диаметр	Удельная поверхность	Чистота
Многослойные углеродные нанотрубки	Не более 30	2–5 мкм	10–100 нм	120 м <sup>2</sup> /г	95%

Таблица 2

Характеристика 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

Для достижения поставленной цели, а именно изучения влияния добавки многослойных углеродных нанотрубок на структуру и физико-механические свойства гипсовых вяжущих, был проведен ряд исследований, заключающийся в синтезе суспензии на основе углеродных на-

нотрубок, воды и поликарбоксилатного пластификатора, изготовлении образцов гипсового композита, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками, определении основных физико-механических показателей и изучении микроструктуры полученных материалов.

На первом этапе порошок углеродных нанотрубок смешивался с водой и поликарбоксилатным пластификатором. Данная смесь подвергалась ультразвуковому воздействию при частоте ультразвуковых колебаний 22 000 Гц в течении 20 минут.

Образцы балочки 40x40x160 мм изготавливались по стандартной методике согласно ГОСТ 125-79.

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

Исследования, проведенные авторами, показывают, что свойства гипсового вяжущего зависят от активности воды затворения, а именно от значения водородного показателя рН. Для строительного гипса рекомендуется поддерживать рН в пределах 5–6. Наличие примесей в исходном гипсовом сырье приводит к изменению рН гидратирующихся систем и нарушает процесс их твердения. А это, в свою очередь, влияет на физико-механические характеристики материалов на их основе. Резкое падение прочности наблюдается при величине рН воды затворения менее 3.

В процессе синтеза были отобраны пробы воды затворения для определения значения водородного показателя полученного коллоидного раствора. Данные приведены на рис. 2.

По рис. 2 видно, что при увеличении концентрации углеродных нанотрубок происходит повышение значения рН коллоидного раствора с 7,2 до 8,1, что может оказывать влияние на процессы гидратации гипса, а следовательно, и на процессы структурообразования и физико-механические свойства конечного материала. Так же установлено, что

*А.Г. ЧУМАК, В.Н. ДЕРЕВЯНКО, С.Ю. ПЕТРУНИН и др. Структура и свойства композиционного материала...*

в данном случае повышение значения водородного показателя не приводит к изменению сроков схватывания гипсового теста (табл. 3).

Предел прочности гипсовых материалов определялся на сжатие и изгиб балочек размером 40x40x160 мм в возрасте 2 часов. На рис. 3 представлена зависимость прочности гипсовых композиций от содержания углеродных нанотрубок.

Отмечается, что с увеличением содержания нанодобавки происходит монотонное повышение прочностных характеристик композици-

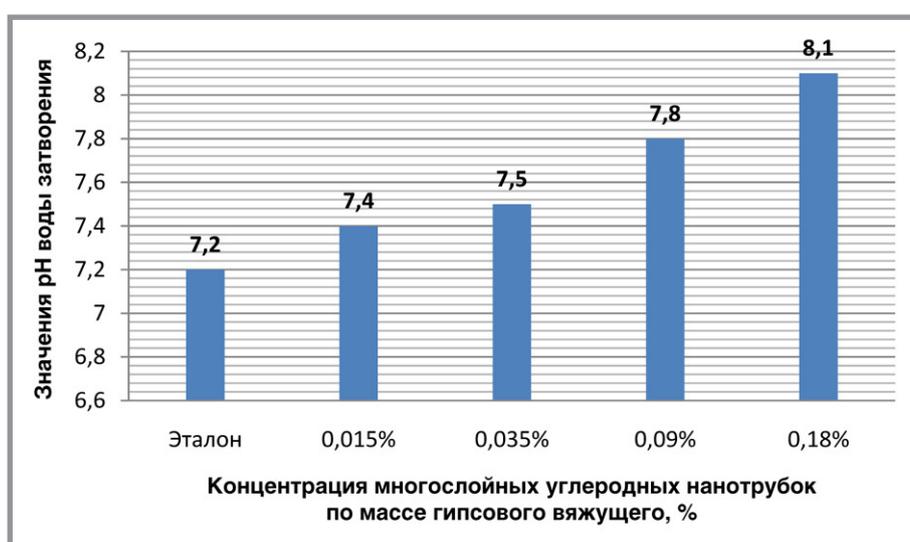


Рис. 2. Значение водородного показателя воды затворения

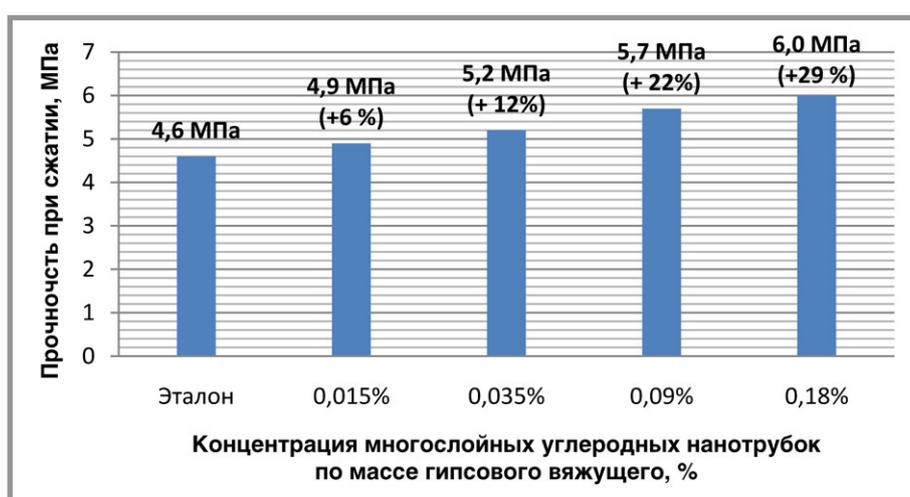


Рис. 3. Влияние углеродных нанотрубок на прочность гипсового вяжущего

*А.Г. ЧУМАК, В.Н. ДЕРЕВЯНКО, С.Ю. ПЕТРУНИН и др. Структура и свойства композиционного материала...*

онного материала. При концентрации добавки 0,18% достигается наибольший прирост прочности, который составляет 29%.

Полученные в ходе эксперимента результаты (табл. 4) свидетельствуют о положительном влиянии углеродных нанотрубок на физико-механические свойства гипсовых вяжущих.

После проведения испытаний на осевое сжатие были отобраны пробы гипсового камня для изучения микроструктуры материала. Микрофотографии, полученные на растровом электронном микроскопе, представлены на рис. 4.

Анализ микроструктуры образцов гипсовой композиции показал, что без модифицирующей добавки образуется рыхлая структура гипсовых кристаллов со значительным количеством пор (рис. 4а). Введением многослойных углеродных нанотрубок достигается формирование протяженных упорядоченных структур с плотной упаковкой кристаллогидратов с увеличенной площадью контактов между кристаллами новообразований (рис. 4б), что приводит к существенному повышению прочности гипсового материала. 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.

*Таблица 4*

**Свойства гипсового вяжущего, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками**

№ п/п	ПАВ, %	УНТ, %	В/Г, %	рН воды затворения	Сроки схватывания, мин		Прочность, МПа	
					начало	конец	сжатие	изгиб
1	0,4	–	59	7,2	6	8	4,6	2,1
2	0,4	0,015	59	7,4	4	7	4,9	2,2
3	0,4	0,035	59	7,5	4	7	5,2	2,2
4	0,4	0,09	59	7,8	4	7	5,7	2,2
5	0,4	0,18	59	8,1	4	7	6,0	2,2

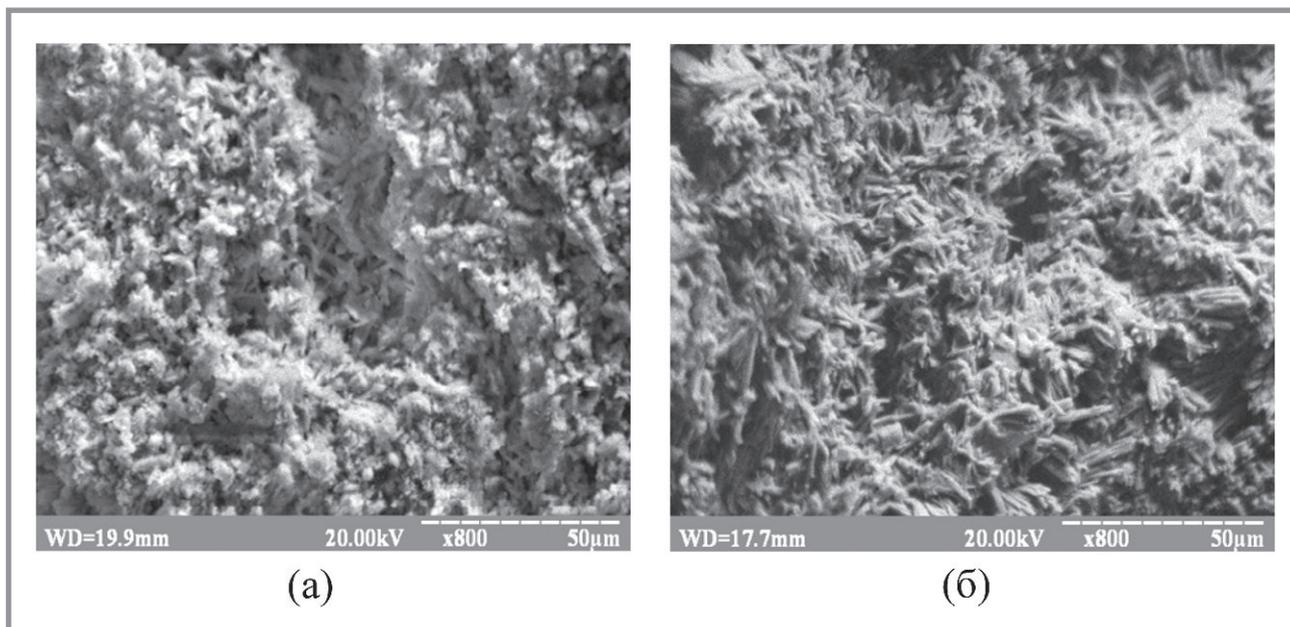


Рис. 4. Микрофотографии образцов:

а) гипсовое вяжущее; б) гипсовое вяжущее, модифицированное углеродными нанотрубками

## Выводы

1. Модифицирование гипса многослойными УНТ приводит к увеличению его прочности на сжатие. Экспериментально установлено, что при содержании нанотрубок 0,18% наблюдается прирост прочности до 29%.

2. Введение в гипсовые композиции углеродных наноструктур привело 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. Установлена корреляция водородного показателя рН и механических свойств композитов на основе гипсовых вяжущих. Максимальное повышение свойств наблюдается при содержании УНТ 0,18%.

**Уважаемые коллеги!**

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Чумак А.Г., Деревянко В.Н., Петрунин С.Ю. и др. Структура и свойства композиционного материала на основе гипсового вяжущего и углеродных нанотрубок // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2013, Том 5, № 2. С. 27–37. URL: [http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild\\_2\\_2013.pdf](http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2013.pdf) (дата обращения: \_\_\_\_\_).

**Dear colleagues!**

The reference to this paper has the following citation format:

Chumak A.G., Derevyanko V.N., Petrunin S.Y. et al. Structure and properties of composite material based on gypsum binder and carbon nanotubes. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2013, Vol. 5, no. 2, pp. 27–37. Available at: [http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild\\_2\\_2013.pdf](http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2013.pdf) (Accessed \_\_\_\_\_). (In Russian).

**Библиографический список:**

1. Жуков М.О. Исследование возможности применения модификаторов на основе углеродных наноструктур в технологии эффективных строительных материалов / М.О. Жуков, Ю.Н. Толчков, З.А. Михалева // Молодой ученый. 2012. № 5. С. 16–20.
2. Маева И.С. Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками / И.С. Маева, Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин и др. // Строительные материалы. 2009. С. 4–5.
3. Ииджима С. Наблюдение многослойных углеродных микротрубочек / С. Ииджима // Nature. 1991. № 7. С. 56–58.
4. Оберлин А. Наблюдение за граффитированными волокнами под микроскопом высокого разрешения / А. Оберлин, М. Эндо, Т. Кояма // Carbon. 1976. № 14. С. 133–135.
5. Гибсон Дж.А.И. Первые нанотрубки / Дж.А.И. Гибсон // Nature. 1992. № 5. С. 359–369.
6. Радущкевич Л.В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л.В. Радущкевич, В.М. Лукьянович // ЖФХ. 1952. № 26. С. 88–86.

А.Г. ЧУМАК, В.Н. ДЕРЕВЯНКО, С.Ю. ПЕТРУНИН и др. Структура и свойства композиционного материала...

7. Кузьмина В.П. Модификация композиционных материалов на основе вяжущих материалов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2011. № 1. С. 89–96. Гос. регистр. № 0421100108. URL: <http://www.nanobuild.ru> (дата обращения: 11.01.2011).

### References:

1. Zhukov M.O. The study of the possibility of using modifier based on carbonic nanostructures in the technology of efficient building materials / M.O. Zhukov, Yu.N. Tolchkov, Z.A. Mikhaleva // Young Scientist. 2012. № 5. P. 16–20.
2. Maeva I.S. The structuring of anhydrite matrix by nanodispersed modifying additives / I.S. Maeva, G.I. Yakovlev, G.N. Pervushin et al. // Construction Materials. 2009. P. 4–5.
3. Iidzhima S. Observation of multilayer carbonic microtubules / S. Iidzhima // Nature. 1991. № 7. P. 56–58.
4. Oberlin A. High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers / A. Oberlin, M.Endo, T. Koyama // Carbon. 1976. № 14. P. 133–135.
5. Gibson J.A.I. The first nanotubes / J.A.I. Gibson // Nature. 1992. № 5. P. 359–369.
6. Radushkevich L.V. About the structure of carbon formed by the thermal decomposition of carbon monoxide on iron contact / L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich // ZhFKh. 1952. № 26. P. 88–86.
7. Kuzmina V.P. Modification of composite materials on the basis of binder materials // Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet Journal. Moscow. «NanoStroitelstvo». 2011. № 1. pp. 70–78. URL <http://www.nanobuild.ru> (date of access: 11.01.2011).

**Контакты**  
*Contact information*

e-mail: [gasel@ukr.net](mailto:gasel@ukr.net) Чумак Анастасия