

УДК 691.2

КОНДАКОВ Александр Игоревич, магистрант каф. «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»; Советская ул., 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000, bdiyo@mail.ru;

МИХАЛЁВА Зоя Алексеевна, канд. техн. наук, доцент каф. «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»; Советская ул., 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000, zoyamih3@gmail.com;

ТКАЧЁВ Алексей Григорьевич, д-р техн. наук, проф., зав. каф. «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»; Советская ул., 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000, postmaster@kma.tstu.ru;

ПОПОВ Андрей Иванович, канд. пед. наук, доцент каф. «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»; Советская ул., 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000, olimporov@mail.ru;

ГОРСКИЙ Сергей Юрьевич, магистр техники и технологии, аспирант каф. «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»; Советская ул., 106, Тамбов, Российская Федерация, 392000, eshik_88@mail.ru

МОДИФИКАЦИЯ МАТРИЦЫ СТРОИТЕЛЬНОГО КОМПОЗИТА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Работа посвящена изучению влияния углеродных нанотрубок, функционализированных кислородосодержащими группами, на физико-механические характеристики цементных композитов. Рассмотрены достоинства и недостатки основных методов однородного распределения углеродных нанотрубок (УНТ) в растворах. Описан метод ковалентной функционализации УНТ. Произведен кислотно-основной титриметрический и дисперсионный анализ растворов, содержащих функционализированные углеродные нанотрубки (ф-УНТ).

По результатам исследований предложена технология приготовления модифицированного бетона.

Результаты работы могут быть использованы для проектирования составов добавок, применяемых в строительной индустрии, при дальнейших исследованиях влияния УНТ на физико-механические характеристики и структурные свойства строительных материалов.

Эффективная модификация цементного композита ф-УНТ достигается при концентрации ф-УНТ, находящихся в диапазоне от 0,0004 до 0,0008% от массы связующего. Наблюдаемый прирост объясняется тем, что УНТ играют роль центров кристаллизации продуктов гидратации связующих.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, УНТ, МУНТ, модификация строительных материалов, бетон, функционализация углеродных нанотрубок.

Состояние вопроса

Интенсивное развитие строительной отрасли предполагает получение новых конструкционных материалов и композитов, отличающихся улучшенными физико-механическими характеристиками.

Одним из перспективных направлений модифицирования цементных композитов является использование углеродных нанотрубок (УНТ), при помощи которых осуществляется направленное структурообразование строительных композитов.

Большинство авторов [2-6] сходятся во мнении, что введение в строительный композит однородного и стабильного коллоидного раствора углеродного наноматериала (УНМ) в воде решает не только проблему равномерного распределения УНМ в матрице строительного материала, но и является определяющим фактором в повышении физико-механических характеристик последнего.

УНМ является гидрофобным материалом, между отдельными нанотрубками или нановолокнами действуют Ван дер Ваальсовы силы притяжения, что приводит к агрегатированию наночастиц, поэтому для однородного и стабильного распределения УНМ в растворах применяют механический метод диспергации УНТ [1-6], химическую функционализацию УНТ с образованием ковалентных связей [1; 3; 5; 6; 8; 9] и химическую функционализацию УНТ без образования ковалентных связей (ПАВ, полимеры) [1; 4, 2].

Механический метод основывается на ультразвуковой обработке растворов, содержащих УНТ. Для этого используются звуковые колебания с частотой 20 кГц – 10 МГц. Недостатком данного метода является деформация и ломка УНТ, что в дальнейшем приводит к уменьшению поверхности взаимодействия между цементной матрицей и УНТ, поэтому актуализируется задача оптимизации ультразвуковой обработки для получения стабильной дисперсии.

Метод химической функционализации УНМ с образованием ковалентных связей представлен в работах [3; 5; 6; 8; 10], где к поверхности УНТ прививали кислородосодержащие группы ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ груп-

пы) (далее ф-УНТ). Использование ф-УНТ позволяет приготавливать однородные растворы со значительной седиментационной устойчивостью.

Однородная дисперсия ф-УНТ в водной среде объясняется наличием кислородосодержащих групп на поверхности УНТ, что приводит к частичной ионизации, создающей небольшой поверхностный отрицательный заряд, вызывающий отталкивание трубок друг от друга и стабилизирующий их дисперсию [1].

Отрицательной стороной данного метода является уменьшение длины и накопление большого числа дефектов в структуре УНТ, что весьма плохо влияет на механические характеристики УНТ, в особенности на однослойные углеродные нанотрубки. Поэтому в качестве объекта функционализации целесообразно использовать многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), так как их внешние обработанные слои будут контактировать с композитной матрицей, а внутренние слои, оставшиеся нетронутыми химической реакцией, способствуют сохранению высокой прочности УНТ [3; 5; 6, 9].

Авторы работы [5] получили цементный композит, модифицированный функционализированными МУНТ (ф-МУНТ), чьи прочностные характеристики оказались худшими в сравнении с контрольным образцом. Концентрация ф-МУНТ составляла 0,5% от массы цемента. Наблюдаемое ухудшение авторами объясняется способностью ф-МУНТ вследствие сильного гидрофильного поведения их поверхности абсорбировать воду, содержащуюся в цементной матрице, что тормозит надлежащую гидратацию цементного теста. Только при увеличении водоцементного соотношения удалось достичь надлежащего уровня гидратации цементного теста.

Существует достаточно много видов и типов ПАВ или полимеров, пригодных для эффективной дисперсии УНМ в водных растворах, но использование их в составе цементного композита приводит к ухудшению его физико-механических характеристик [4].

Не менее важным является соотношение УНТ и ПАВ. Высокая концентрация ПАВ может привести к флокуляции молекул ПАВ, что приводит к снижению отталкивающих сил, действующих между УНТ. В случае низкой концентрации ПАВ, будет затруднено получение однородных и стабильных растворов УНТ, так как на поверхности УНТ будет адсорбироваться недостаточное количество молекул ПАВ [2].

Обобщённые данные ряда авторов [3; 6; 7] по модифицированию цементных композитов функционализированными многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ) представлены в табл. 1. Все представленные авторами водные коллоиды, содержащие УНТ, подвергали ультразвуковой обработке.

Таблица 1

Данные экспериментальных исследований влияния ф-МУНТ на физико-механические характеристики цементных композитов

Публикации	Концентрация УНТ к массе цемента (%)	Метод функционализации УНТ	Используемый ПАВ (полимер)	Соотношение ПАВ:УНТ	Изменение физико-механических характеристик (в сравнении с контрольным образцом)	
					Изменение прочности при сжатии (%)	Изменение прочности на изгиб (%)
[3]	0,5	К	–	–	+ 19	+ 25
[6]	0,09	К	–	–	+ 63,8	–
[6]	0,09	К + Н	Додецилсульфонат натрия	2:1	– 65	–
[7]	0,045	К + Н	Полиакриловый кислотный полимер	1,56:1	+ 50	–

Примечание: К – ковалентная; Н – нековалентная

Анализ работ [3; 6; 7] показывает, что улучшение прочностных характеристик цементного композита зависит главным образом от эффективности диспергирования УНТ в растворе. Наибольший эффект достигается при использовании ковалентного метода функционализации УНТ с последующей ультразвуковой обработкой коллоидного раствора без применения ПАВ, поэтому для проведения экспериментальных исследований по модифицированию цементных композитов был выбран данный метод.

Экспериментальные исследования

Целью экспериментальной работы является изучение влияния модифицирования мелкозернистого бетона функционализированными углеродными нанотрубками на физико-механические характеристики полученного композита.

В работах [11; 12] в результате экспериментальных исследований установлен диапазон концентраций ($4 \cdot 10^{-4}$ – $8 \cdot 10^{-4}$ масс.%) УНМ от массы цемента, в котором наблюдается значительное повышение физико-механических характеристик бетона. При концентрации УНМ 0,0005% от массы цемента прочностные характеристики увеличиваются до 80%.

Экспериментальные исследования влияния концентрации ф-УНТ на физико-механические характеристики мелкозернистого бетона проводились с УНТ «Таунит», производитель ООО «Нанотехцентр» г. Тамбов. УНТ были получены газофазным химическим осаждением пропанобутановой смеси на металлическом катализаторе. Характеристики УНТ «Таунит» представлены в табл. 2. УНТ «Таунит» представлен двумя модификациями: УНТ «Таунит-12» и «Таунит-48», которые отличаются содержанием аморфного углерода. Изображения УНТ, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии, представлены на рис. 1 и 2. Нити УНТ отчетливо видны на рис. 1, в отличие

Таблица 2

Характеристика УНТ «Таунит»

Параметры	«Таунит»
Наружный диаметр, нм	20÷70
Внутренний диаметр, нм	5÷10
Длина, мм	2 и более
Общий объем примесей, % (после очистки)	до 5 (до 1)
Насыпная плотность, г/см ³	0,4÷0,6
Удельная поверхность, м ² /г	120÷130 и более
Термостабильность, °С	до 600

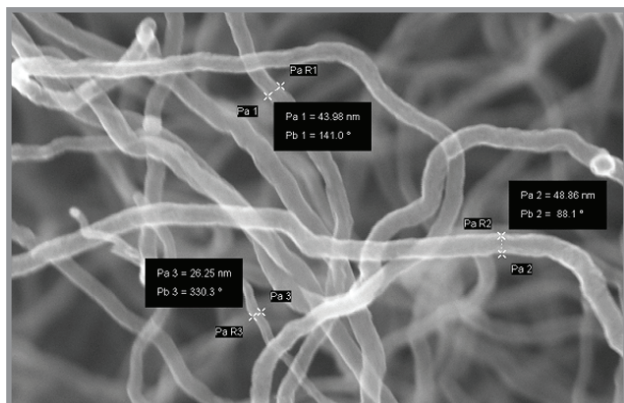


Рис. 1. СЭМ изображение
УНТ «Таунит-12»

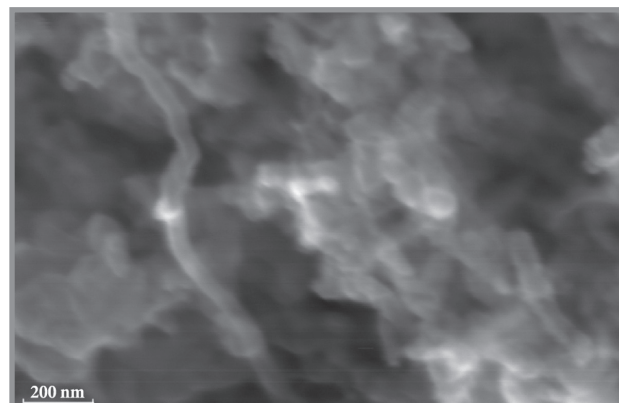


Рис. 2. СЭМ изображение
УНТ «Таунит-48»

от изображения, представленного на рис. 2, где УНТ покрыты слоем аморфного углерода. В качестве цементного вяжущего использовался портландцемент ПЦ-500-Д0 ГОСТ 10178-85, также песок ГОСТ 6139-9.

Функционализация УНТ

Функционализация углеродных нанотрубок «Таунит» осуществлялась в концентрированной азотной кислоте при температуре от 85 до 100°C, при этом продолжительность процесса окисления составляла 5 часов [10]. Степень карбоксилирования определялась с использованием метода кислотного-основного титрования; результаты тетраметрического анализа представлены в табл. 3.

Приготовление коллоидного раствора УНТ в воде осуществлялось при помощи ультразвуковой обработки. Оценка размера частиц в растворе проводилась на приборе Nicom 380 (ParticleSizingSystems, Inc), результат анализа дисперсности наночастиц представлен на рис. 3 и 4.

Таблица 3

Степень карбоксилирования УНТ

УНТ	Количество карбоксильных групп, ммоль/г
Таунит-12	0,70
Таунит-48	0,56

А.И. КОНДАКОВ и др. Модификация матрицы строительного композита...

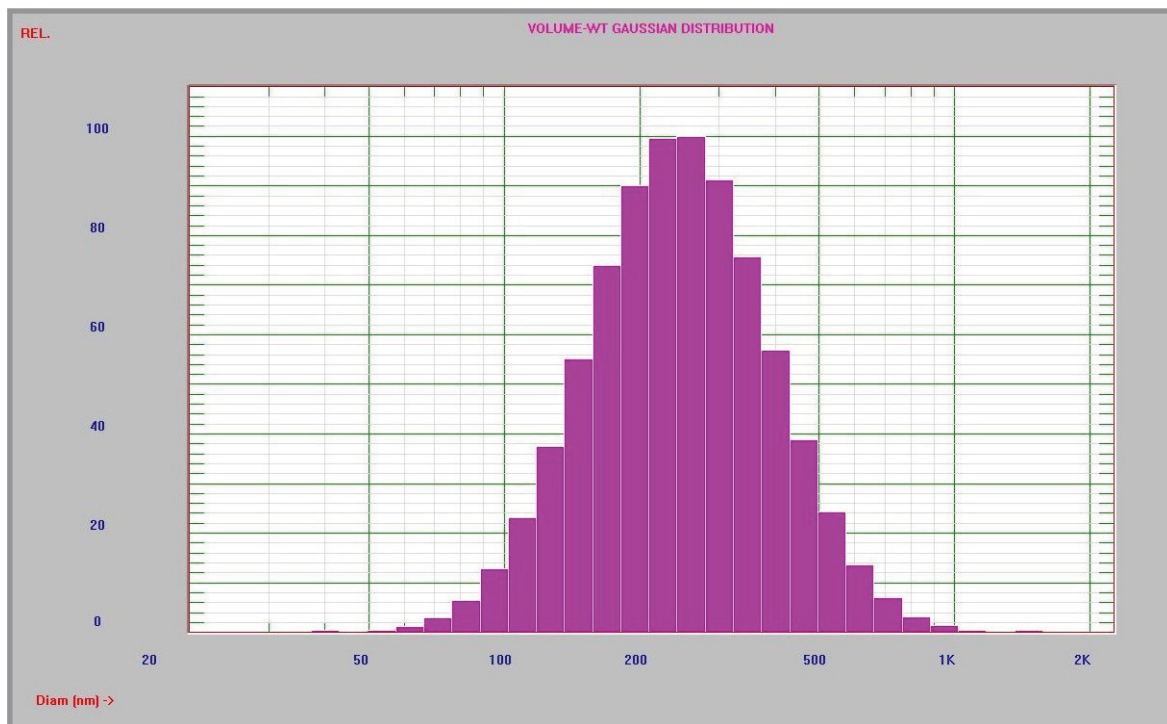


Рис. 3. Объёмное распределение частиц ф-УНМ «Таунит-№12»

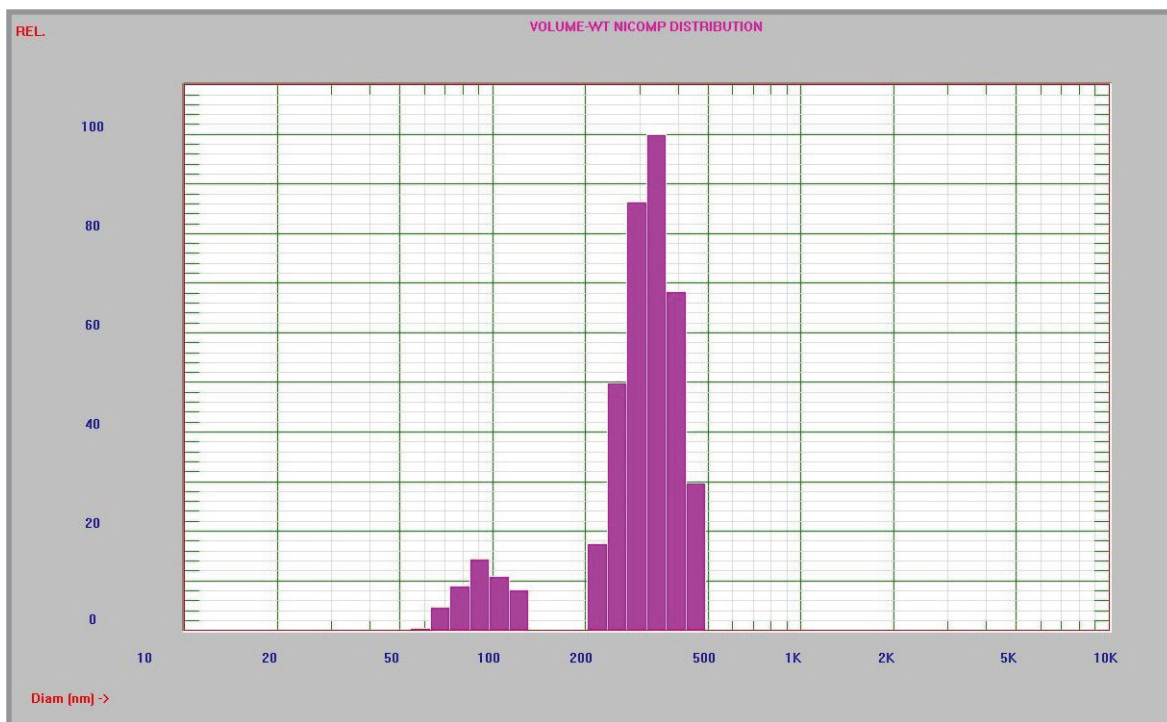


Рис. 4. Объёмное распределение частиц ф-УНМ «Таунит-№48»

Модифицирование мелкозернистого бетона ф-УНТ

Приготовления смеси мелкозернистого бетона, модифицированного ф-УНТ, осуществлялось смешением воды затворения с коллоидным раствором ф-УНТ с дальнейшим совмещением с цементно-песчаной смесью.

Образцы мелкозернистого бетона изготавливались в форме балок с размерами 40х40х160 мм; распалубка осуществлялась спустя 24 ч; образцы хранились в лаборатории в нормальных температурно-влажностных условиях. Тестирование образцов проходило на прессе ИП-2000М.

Физико-механические испытания модифицированного мелкозернистого бетона

Результаты испытаний образцов на прочность при сжатии представлены на рис. 5 и 6.

Наибольший прирост прочности (31%) на сжатие показали образцы, содержащие ф-УНТ «Таунит-12» с концентрацией в $4 \cdot 10^{-4}$ % от

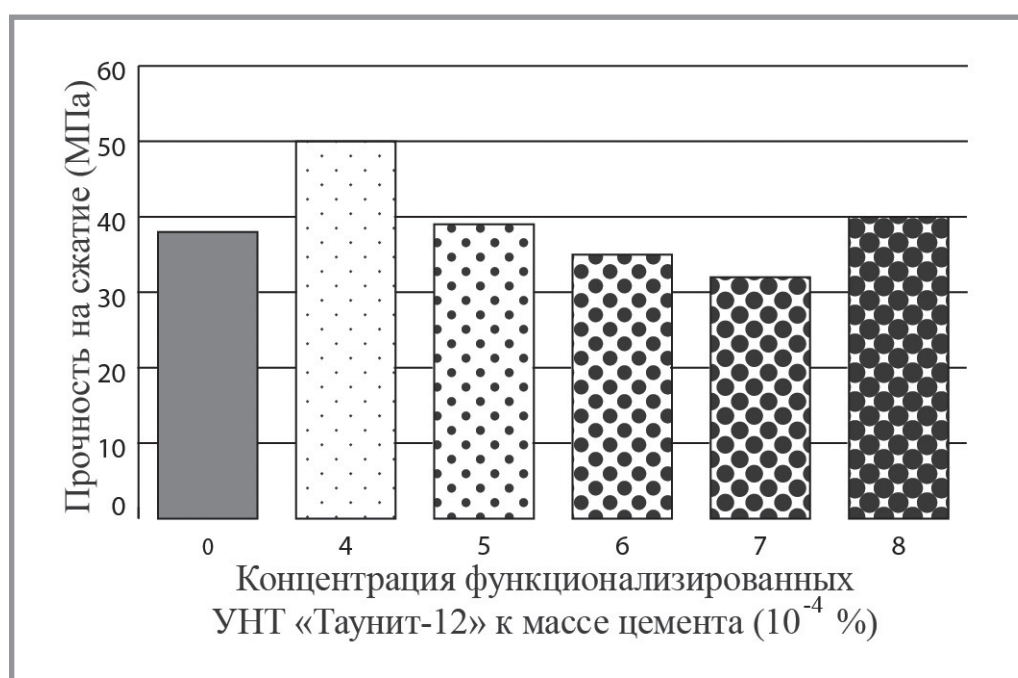


Рис. 5. Влияние концентрации функционализированных УНТ «Таунит-12» на прочность цементного композита при сжатии

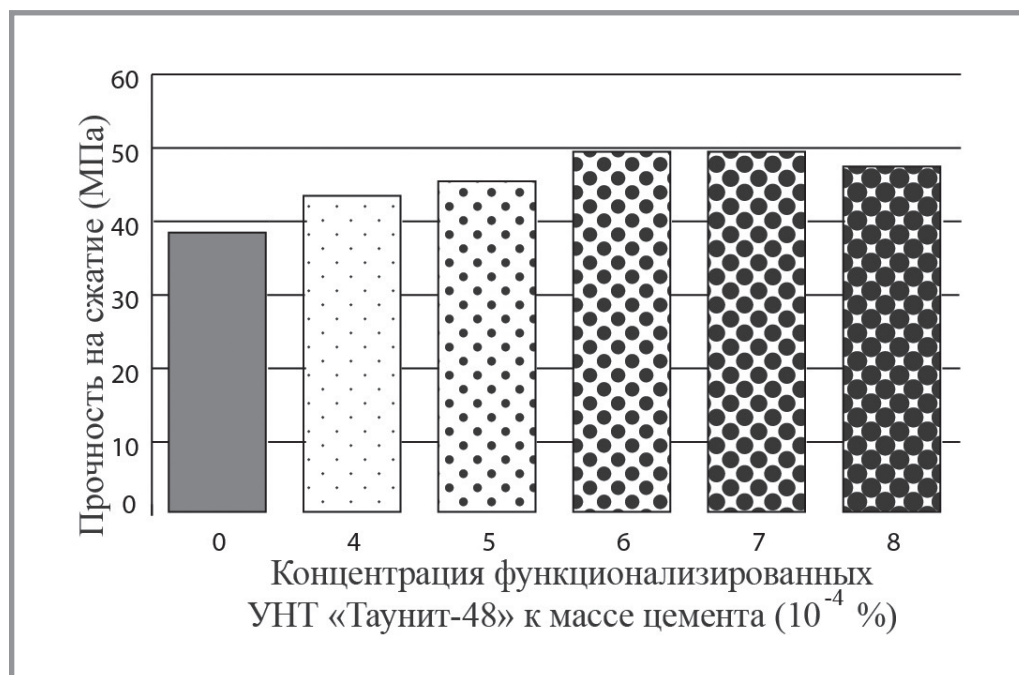


Рис. 6. Влияние концентрации функционализированных УНТ «Таунит-48» на прочность цементного композита при сжатии.

массы связующего. Эффективность ф-УНТ «Таунит-48» проявилась во всем указанном диапазоне концентраций, что связано с морфологическими особенностями УНТ «Таунит-48», который более совместим с матрицей строительного композита. Наблюдаемый прирост прочности объясняется тем, что УНТ играют роль центров кристаллизации продуктов гидратации связующих.

Заключение

Эффективная модификация цементной матрицы функционализированными углеродными нанотрубками достигается при концентрации ф-УНТ, находящейся в диапазоне сверхнизких концентраций от $4 \cdot 10^{-4}$ % до $8 \cdot 10^{-4}$ % от массы связующего.

Контакты

392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106, Тамбовский государственный технический университет, Ткачеву А.Г.
Тел.: (4752) 63-92-93.
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru, olimp_popov@mail.ru

Библиографический список:

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебное пособие. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 С.
2. Konsta-Gdoutos S., Metaxa Z., Shah S. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials // Cement and Concrete Research. – 2010. – Т. 40. С. 1052–1059.
3. Li G., Wang P., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes // Carbon. – 2005. – Т. 43. С. 1239–1245.
4. Luo J., Duan Z., Li H. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites // Phys. Status Solidi A. – 2009. – Т. 206. № 12. С. 2783–2790.
5. Musso S., et al. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites // Composites Science and Technology. – 2009. – Т. 69. С. 1985–1990.
6. Nasibulina L.I., et al. Effect of carbon nanotube aqueous dispersion quality on mechanical properties of cement composite // Journal of Nanomaterials. – 2012. – Т. 2012. № 35. С. 1–6.
7. Cwirzen A., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites // Advances in Cement Research. – 2008. – Т. 20. № 2. С. 65–73.
8. Abu Al-Rub R., et al. Mechanical properties of nanocomposite cement incorporating surface-treated and untreated carbon nanotubes and carbon nanofibers // Journal of Nanomechanics and Micromechanics. – 2012. – Т. 2. № 1. С. 1–6.
9. N. Aich, N. et al. Applied TEM approach for micro / nanostructural characterization of carbon nanotube reinforced cementitious composites // Journal of Research Updates in Polymer Science. – 2012. – № 1. С. 14–23.
10. Горский С.Ю. Исследование процессов функционализации поверхности многослойных углеродных нанотрубок карбоксильными группами: дис... магистр. 150420: защищена 25.03.11/ ТГТУ. – 2011. – 113 с.
11. Толчков Ю.Н., Михалева З.А. Разработка наномодифицирующих добавок на основе УНМ «ТАУНИТ» в строительные композиты // II международная кластерная научно-практическая конференция «Аспекты ноосферной безопасности в приоритетных направлениях деятельности человека». – Тамбов, 2011. – С. 121–125.
12. Габидуллин М. Г. Разработка технологии получения наноструктурированных добавок для бетонов высокой прочности // ООО «Наностройтех» (отчет). – Казань, 2012. – 55 С.
13. Ткачёв А.Г., Михалева З.А., Попов А.И., Толчков Ю.Н., Панина Т.И. Исследование влияния модифицирующих добавок на основе гелеобразных дисперсий углеродных наноматериалов на свойства строительных композитов // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – Т. 4, № 4. – С. 15–23. URL: <http://www.nanobuild.ru>.

Уважаемые коллеги!

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

Кондаков А.И., Михалева З.А., Ткачев А.Г., Попов А.И., Горский С.Ю. Модификация матрицы строительного композита функционализированными углеродными нанотрубками // Нанотехнологии в строительстве. 2014. – Том 6, № 4. – С. 31–44. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/ (дата обращения: ____).

Kondakov A.I., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G., Popov A.I., Gorski S.Y. Effect of surface treatment of carbon nanotubes on mechanical properties of cement composite. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 4, pp. 31–44. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed ____). (In Russian).

УДК 691.2

KONDAKOV Alexander Igorevich, Graduate student, Tambov State Technical University;
Sovetskaya Str., 106, Tambov, Russia, 392000, bdiyoz@mail.ru;

MIKHALEVA Zoya Alekseevna, Ph.D. in Engineering, Associate Professor of the Department
«Technique and Technology of Nanoproducts Manufacture», Tambov State Technical University;
Sovetskaya Str., 106, Tambov, Russia, 392000, zoyamih3@gmail.com;

TKACHEV Alexey Grigorievich, Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department
«Technique and Technology of Nanoproducts Manufacture», Tambov State Technical University;
Sovetskaya Str., 106, Tambov, Russia, 392000, postmaster@kma.tstu.ru;

POPOV Andrey Ivanovich, Ph.D. in Pedagogics, Associate Professor of the Department «Technique
and Technology of Nanoproducts Manufacture», Tambov State Technical University; Sovetskaya Str.,
106, Tambov, Russia, 392000, olimp_popov@mail.ru;

GORSKI Sergey Yurevich, Master in Engineering and Technology, Graduate student, Tambov State
Technical University; Sovetskaya Str., 106, Tambov, Russia, 392000, eshik_88@mail.ru

EFFECT OF SURFACE TREATMENT OF CARBON NANOTUBES ON MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT COMPOSITE

The aim of the paper is to explore the influence of the carbon nanotubes functionalized by oxygen groups on the physical and mechanical properties of cement composites. Advantages and disadvantages of the main methods for the homogeneous distribution of carbon nanotubes (CNTs) in solution are discussed. A method for covalent functionalization of CNTs is described. An acid-base titration and dispersion analysis of solutions containing functionalized carbon nanotubes (f-CNTs) was performed.

The research data made it possible to propose new technology of preparation of modified concrete.

The results of the work can be used for designing of the additives commonly used in the construction industry, as well as for further studies of the effects of CNTs on the physical and mechanical and structural properties of building materials.

Efficient modification of cement composite with f-CNTs was achieved at the concentration of f-CNTs ranging from 0.0004% to 0.0008% by weight of the binder. The observed increase of the concrete mechanical properties is explained by the fact that the CNTs act as nucleation centers for the cement hydration products.

Key words: carbon nanotubes, CNT, MCNT, cement composites, modification, functionalization of carbon nanotubes.

References:

1. *Rakov E.G.* Nanotrubki i fullereny: Uchebnoe posobie [Nanotubes and fullerenes: Text-book]. Moscow, University Book, Logos, 2006, 376 p. (In Russian)
2. *Konsta-Gdoutos S., Metaxa Z., Shah S.* Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*. 2010, V. 40, pp. 1052–1059.
3. *Li G., Wang P., Zhao X.* Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2005, V. 43, pp. 1239–1245.
4. *Luo J., Duan Z., Li H.* The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites. *Phys. Status Solidi A*. 2009, V. 206, № 12, pp. 2783–2790.
5. *Musso S., et al.* Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. *Composites Science and Technology*. 2009, V. 69, pp. 1985–1990.
6. *Nasibulina L.I., et al.* Effect of carbon nanotube aqueous dispersion quality on mechanical properties of cement composite. *Journal of Nanomaterials*. 2012, V. 2012, № 35, pp. 1–6.
7. *Cwirzen A., Penttala V.* Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. *Advances in Cement Research*. 2008, V.20, № 2, pp. 65–73.
8. *Abu Al-Rub R., et al.* Mechanical properties of nanocomposite cement incorporating surface-treated and untreated carbon nanotubes and carbon nanofibers. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*. 2012, V. 2, № 1, pp. 1–6.
9. *N. Aich, N. et al.* Applied TEM approach for micro /nanostructural characterization of carbon nanotube reinforced cementitious composites. *Journal of Research Updates in Polymer Science*. 2012, № 1, pp. 14–23.
10. *Gorsky S.Y.* Issledovanie processov funkcionalizacii poverhnosti mnogoslojnyh uglerodnyh nanotrubok karboksil'nymi gruppami [Investigation of the surface functionalization process of multiwalled carbon nanotubes by carboxyl groups] Master Thesis. TGTU, 2011, 113 p. (In Russian)
11. *Tolchkov Y.N., Mikhaleva Z.A.* Development of nanomodifiers based CNM «Taunit» in building composites. I mezhdunarodnaja klasternaja nauchno-prakticheskaja konferencija «Aspekty noosfernoj bezo-pasnosti v prioritetnyh napravlenijah dejatel'nosti cheloveka» [Proc. of the II International Cluster scientific-practical conference «Aspects noosphere security in priority areas of human activity»]. Tambov, 2011, pp. 121–125. (In Russian)
12. Development of technology for nanostructured additives for high-strength concrete (report) 541.16:536.4, Inv. Number 001, OOO «Nanostroyteh» Gabidullin M.G. Kazan, 2012. 55 p.
13. *Tkachev A.G., Mikhaleva Z.A., Popov A.I., Tolchkov Y.N., Panina T.I.* Investigation of the effect modifiers based gel dispersion properties of carbon nanomaterials in building composites. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2012, Vol. 4, no 1, pp. 15–23. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed 10.08.2014)

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Kondakov A.I., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G., Popov A.I., Gorski S.Y.
Effect of surface treatment of carbon nanotubes on mechanical properties of cement composite. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2014, Vol. 6, no. 4, pp. 31–44. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed ____). (In Russian)

Contacts

392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106, Тамбовский
государственный технический университет, Ткачеву А.Г.
Тел.: (4752) 63-92-93.
E-mail: postmaster@kma.tstu.ru, olimp_popov@mail.ru