

UDC 681.183

**Author: PAVLENKO Vyacheslav Ivanovich**, Doctor of Engineering, Professor, Director of Chemical Institute of Technology, Belgorod State Technological University of V. G. Shukhov (Russia), Kostyukovst., 46, Belgorod, Russia, 308012, belpavlenko@mail.ru;

**Author: YASTREBINSKY Roman Nikolaevich**, Ph.D. in Physics and Mathematics, Associate Professor of Theoretical and Applied Chemistry, Belgorod State Technological University of V. G. Shukhov (Russia); Kostyukovst., 46, Belgorod, Russia, 308012, yrndo@mail.ru;

**Author: SOKOLENKO Igor Vladimirovich**, Graduate student, Belgorod State Technological University of V. G. Shukhov (Russia); Kostyukovst., 46, Belgorod, Russia, 308012, tigrasij@rambler.ru

## NANOTUBULAR CHRYSOTILE FILLERS FOR RADIATION AND PROTECTIVE CONSTRUCTIONAL COMPOSITES

### EXTENDED ABSTRACT:

Strengthening of manifestation of quantum-dimensional effect in nanoparticles will make considerable impact on absorption of photon radiation. Therefore, application of ultradisperse systems will promote high-quality strengthening of radiation protective properties of material and will allow creation of more compact material with improved protective characteristics.

The unique combination of properties of chrysotile allows creation of the materials on its basis which possess high mechanical and thermal strength, radiation resistance. The presence of the combined water in its structure favours appearance of radiation protective properties by neutron radiation in such materials. In this connection the authors offered to fill chrysotile nanotubes with nanodispersed compounds that make it possible to raise its radiation protective characteristics. As a result, these compounds have to possess higher extinction coefficient of  $\gamma$ -radiation, and respectively possess high density and content of heavy elements. Nanocrystal plumbous tungstate of  $\text{PbWO}_4$  is offered to use as compound for intercalation.

The authors developed a method to produce nanotubular filler of radiation protective composite materials by filling hydrosilicate nanotubes of chrysotile structure with refractory slightly soluble compound on the basis of  $\text{PbWO}_4$  and serial processing of material with solutions of reagents. The best result has been achieved when chrysotile was treated consistently in  $\text{K}_2\text{WO}_4$  and  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  solutions, at the same time mass content of  $\text{PbWO}_4$  in an end product reaches 30%. The introduced  $\text{K}_2\text{WO}_4$  filled nanotubes not only in the internal channel, but also



in interlayered space, and localization of  $\text{PbWO}_4$  happens both in internal channels of nanotubes and on their surface.

In spite of the fact that the developed technology does not allow us to modify chrysotile so that all injected  $\text{PbWO}_4$  could be contained only in internal canals of nanotubes, the obtained product gets the improved radiation protective characteristics keeping other performance properties of chrysotile.

**Key words:** the nanotubular filler, chrysotile, a lead tungstate, production, properties.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-21-37](https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-21-37)

#### MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">. Nanotubularchrysotile fillers for radiation and protective constructional composites</span> by <axmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no.4, pp. 21-37. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-21-37" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N., Sokolenko I.V.</a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2016/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2016/</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="yrndo@mail.ru" rel="cc:morePermissions">yrndo@mail.ru</a>.
```

#### References:

1. *Artemyev V.A.* Ob oslablenii rentgenovskogo izlucheniya ul'tradispersnymi sredami [About weakening of x-ray radiation ultradisperse environments]. *Pis'ma v ZhTF* [Letters in ZhTF]. 1997, V. 23, no. 6, pp. 5–9. (In Russian).
2. *Gulbin V.N.* Razrabotka kompozitsionnykh materialov, modifitsirovannykh nanoporoshkami, dlja radiacionnoj zashhity v atomnoj jenergetike [Development of the composite materials modified by nanopowders for radiation protection in nuclear power]. *Jadernaja fizika i inzhiniring* [Nuclear physics and engineering], 2011, V. 2, no. 3, p. 272–286. (In Russian).
3. *Gulbin V.N., Kolpakov N.S.* Oblegchennyye radiacionno-zashhitnyye kompozity [The facilitated radiation protective composites.] *Naukoemkie tehnologii* [High technologies]. 2014, V. 15, No. 3, pp. 4–16. (In Russian).



4. Patent No. 2569693 (RUS), 5/29/2014. Method of filling of nanotubes with refractory maloratsvorimy connections. Pavlenko V. I., Yastrebinsky R. N., Sokolenko I.V., Edamenko O. D., Kupriyev O. V. Date of publication 11.27.2015, Bulletin No. 33.
5. Patent No. 2577581 (RUS), 1/26/2015. Method of receipt of a high-disperse nanocrystal tungstate of Lead. Pavlenko V. I., Yastrebinsky R. N., Sokolenko I.V. Date of publication 3.20.2016, Bulletin No. 8.
6. *Pavlenko V.I., Epifanovsky I.S., Yastrebinsky R.N.* Radiacionno-zashhitnyj beton dlja biologicheskoy zashhity jadernyh reaktorov [Radiation protective concrete for biological protection of nuclear reactors]. Perspektivnye materialy [Perspective materials]. 2006, No. 3, p. 22. (In Russian).
7. *Matiukhin P.V., Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N.* Kompozicionnyj material, stojkij k vozdeystviyu vysokojenergeticheskikh izluchenij [Composite material resistant to impact of high-energy radiations]. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova. [Bulletin of the Belgorod state technological university of V. G. Shukhov]. 2012, No. 2, p. 25–27. (In Russian).
8. *Sokolenko I.V.* Poluchenie nanokristalicheskikh neorganicheskikh soedinenij na primere  $PbWO_4$  [Obtaining the nanocrystals of inorganic compounds on the example of  $PbWO_4$ ]. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova. [ Bulletin of the Belgorod state technological university of V. G. Shukhov]. 2014, No. 4, p. 138–142. (In Russian).
9. *Matiukhin P.V., Yastrebinskaya A.V., Pavlenko Z.V.* spol'zovanie modificirovanogo zhelezorudnogo syr'ja dlja poluchenija konstrukcionnoj biologicheskoy zashhity atomnyh reaktorov [Use of the modified iron-ore raw materials for receiving constructional biological protection of nuclear reactors]. Uspehi sovremennogo estestvoznaniya [Progress of the modern natural sciences]. 2015. No. 9–3, pp. 507–510. (In Russian).
10. *Yastrebinskaya A.V., Cherkashina N.I., Matiukhin P.V.* Uspehi sovremennogo estestvoznaniya [The radiation protective nanofilled polymers]. Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij [The International magazine of applied and basic researches]. 2015. No. 12–7. pp. 1191–1194. (In Russian).
11. *Yastrebinskaya A.V., Matiukhin P.V., Pavlenko Z.V., Karnaukhov A.V., Cherkashina N.I.* Ispol'zovanie gidridsoderzhashhih kompozitov dlja zashhity jadernyh reaktorov ot nejtronnogo izluchenija [Use of the hydridecontaining composites for protection of nuclear reactors against neutron radiation]. Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij [International magazine of applied and basic researches]. 2015. No. 12–6. pp. 987–990. (In Russian).



12. *Cherkashina N.I., Naumova L.N., Pavlenko V.I., Yastrebinskaya A.V.* O vozmozhnosti ispol'zovaniya modifitsirovannykh asbestovykh volokon v proizvodstve termostojkikh kompozitov [About a possibility of use of the modified asbestos fibers in production of heat-resistant composites]. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij* [International magazine of applied and basic researches]. 2015. No. 12–6. pp. 995–998. (In Russian).
13. *Yastrebinskaya A.V.* Polimernye kompozicionnye materialy na osnove kremnij-organicheskikh oligomerov [Polymeric composites on the basis of organic silicon oligomers]. *Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal* [International research magazine]. 2014. No. 6–1 (25). pp. 76–77. (In Russian).
14. *Pavlenko V.I.* Issledovanie mehanizma razrusheniya gipsovogo kamnja pod vozdeystviem plesnevnykh gribov [Research of the mechanism of destruction of a plaster stone under the influence of mold fungi]. *Pavlenko V.I., Shapovalov N.A., Yastrebinskaya A.V. Proc. of the conf. the Current trends in science and education, Tambov, 2013.* pp. 109–110. (In Russian).
15. *Klochkov E.P., Pavlenko V.I., Matiukhin P.V., Yastrebinskaya A.V.* Modifitsirovanie prirodnykh mineral'nykh sistem dlja ochistki vody ot radionuklidov [Modifying of natural mineral systems for water treatment from radioactive nuclides]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [The modern problems of science and education]. 2012, No. 6, p. 137. (In Russian).
16. *Yastrebinskaya A.V., Pavlenko V.I., Matiukhin P.V., Voronov D.V.* Mehanicheskaja aktivacija polimernykh dijelektricheskikh kompozicionnykh materialov v nepreryvnom rezhime [Mechanical activation of polymeric dielectric composites in the continuous mode]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova* [Bulletin of the Belgorod state technological university of V.G. Shukhov]. 2009. No. 3. pp. 74–77. (In Russian).
17. *Ogrel L.Yu.* Modifikacija jepoksidnogo svjazujushhego polimetilsiloksanom dlja izgotovlenija stekloplastikovyx trub i gazootvodjashhih stvolov [Modification epoxy binding polymethylsiloxane for manufacture of fiberglass pipes and gas outlet trunks], *Ogrel L.Yu., Yastrebinskaya A.V., Gorbunova I.Yu. Stroitel'nye materialy* [Structural materials]. 2006, No. 5, pp. 57–59. (In Russian).
18. *Ogrel L.Yu.* Polimerizacija jepoksidnogo svjazujushhego v prisutstvii dobavki polimetilsiloksana [Polymerization epoxy binding in the presence of an additive Polymethylsiloxane]. *Ogrel L.Yu., Yastrebinskaya A.V., Bondarenko G.N. Stroitel'nye materialy* [Structural materials]. 2005. No. 9. pp. 82–87. (In Russian).
19. *Yastrebinskaya A.V.* Modifitsirovannyj konstrukcionnyj stekloplastik na osnove jepoksidnykh oligomerov dlja stroitel'nykh izdelij [The modified constructional fi-



- breglass on the basis of epoxy oligomers for structural products] Abstract of Ph.D. Thesis. Belgorod state technological university of V.G. Shukhov. Belgorod. 2004. 19 p. (In Russian).
20. *Yastrebinskaya A.V.* Modificirovannyj konstrukcionnyj stekloplastik na osnove jepoksidnyh oligomerov dlja stroitel'nyh izdelij [The modified constructional fibreglass on the basis of epoxy oligomers for structural products]. Ph.D. Thesis, Belgorod, 2004, 157 p. (In Russian).
  21. *Ogrel L.Yu.* Strukturoobrazovanie i svojstva legirovannyh jepoksidnyh kompozitov [Structurization and properties of the alloyed epoxy composites]. *Ogrel L.Yu., Yastrebinskaya A.V.* Stroitel'nye materialy [Structural materials]. 2004, no. 8, pp. 48–49. (In Russian).
  22. *Yastrebinskaya A.V., Ogrel L.Yu.* Razrabotka i primenenie kompozicionnogo materiala na osnove jepoksidianovoj smoly dlja stroitel'nyh konstrukcij i teploenergetiki [Development and use of composite on the basis of epoksidianovy pitch for building constructions and power system]. *Sovremennye naukoemkie tehnologii [The modern high technologies]*. 2004. No. 2. pp. 173. (In Russian).
  23. *Ivanov L.A., Muminova S.R.* New technical solutions in the field of nanotechnologies. Part 1. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2016, Vol. 8, no.2, pp. 52–70.
  24. *Falikman V.R., Weiner A.YA.* New high performance nanoadditives for photocatalytic concrete: synthesis and research. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2015, Vol. 7, no.1, pp. 18–28.
  25. *Falikman V.R., Weiner A.YA.* The photocatalytic cement composites containing meso-porous nanoparticles of dioxide of a titanium *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2014, Vol. 6, no.1, pp. 14–26.

**DEAR COLLEAGUES!**

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

*Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N., Sokolenko I.V.* Nanotubular chrysotile fillers for radiation and protective constructional composites. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2016, Vol. 8, no.4, pp. 21–37. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-21-37](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-21-37). (In Russian).

*Contact information*

e-mail: [yrndo@mail.ru](mailto:yrndo@mail.ru). Ph.: (4722) 55-16-62





УДК 681.183

**Автор:** ПАВЛЕНКО Вячеслав Иванович, д-р техн. наук, проф., директор химико-технологического института, «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (Россия); ул. Костюкова, 46, Белгород, Россия, 308012, [belpravlenko@mail.ru](mailto:belpravlenko@mail.ru);

**Автор:** ЯСТРЕБИНСКИЙ Роман Николаевич, к-т физ.-мат. наук, доц., доцент кафедры теоретической и прикладной химии, «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (Россия); ул. Костюкова, 46, Белгород, Россия, 308012, [yrndo@mail.ru](mailto:yrndo@mail.ru);

**Автор:** СОКОЛЕНКО Игорь Владимирович, аспирант, «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (Россия), ул. Костюкова, 46, Белгород, Россия, 308012, [tigrasij@rambler.ru](mailto:tigrasij@rambler.ru)

## НАНОТРУБЧАТЫЕ ХРИЗОТИЛОВЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ КОМПОЗИТОВ

### АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

Усиление проявления квантово-размерного эффекта в наночастицах окажет значительное влияние на поглощение фотонной радиации. Следовательно, применение ультрадисперсных систем будет способствовать качественному усилению радиационно-защитных свойств материала и позволит создать более компактный материал с высокими показателями защитных характеристик.

Уникальное сочетание свойств хризотила позволяет создавать материалы на его основе, обладающие высокими показателями механической, термической прочности, радиационной стойкости, а наличие в его структуре связанной воды способствует проявлению у таких материалов радиационно-защитных свойств по нейтронному излучению. В связи с этим авторами предложено провести заполнение нанотрубок хризотила нанодисперсными соединениями, позволяющими повысить его радиационно-защитные характеристики. Как следствие, данные соединения должны обладать как можно более высоким коэффициентом ослабления  $\gamma$ -излучения и, соответственно, иметь высокие плотность и содержание тяжелых элементов. В качестве соединения для интеркаляции предложено использование нанокристаллического вольфрамата свинца  $PbWO_4$ .

Разработан способ получения нанотрубчатого наполнителя радиационно-защитных композиционных материалов путем заполнения гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила тугоплавким малорастворимым



соединением на основе  $PbWO_4$  при последовательной обработке материала растворами реагентов. Наилучший результат был достигнут при обработке хризотила последовательно в растворах  $K_2WO_4$  и  $Pb(CH_3COO)_2$ , при этом массовое содержание  $PbWO_4$  в конечном продукте достигает 30%. Вводимый  $K_2WO_4$  заполнял нанотрубки не только по внутреннему каналу, но и по межслоевому пространству, а локализация  $PbWO_4$  происходит как во внутренних каналах нанотрубок, так и на их поверхности.

Несмотря на то, что разработанная технология не позволяет модифицировать хризотил таким образом, чтобы весь введенный  $PbWO_4$  содержался исключительно во внутренних каналах нанотрубок, полученный продукт приобретает повышенные радиационно-защитные характеристики, сохраняя остальные эксплуатационные свойства хризотила.

**Ключевые слова:** нанотрубчатый наполнитель, хризотил, вольфрамат свинца, получение, свойства.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-21-37](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-21-37)

#### Машиночитаемая информация о СС-лицензии в метаданных статьи (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<spanxmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/demitype/Text" property="dct:title" rel="dct:ture">Нанотрубчатыехризотилловые наполнители для радиационно-защитных конструкционных композитов </span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Лицензия Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>. Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-4-2016/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-4-2016/</a>. <br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="mailto:yrndo@mail.ru" rel="cc:morePermissions">yrndo@mail.ru</a>.
```

## Введение

Уникальное сочетание свойств хризотила позволяет создавать материалы на его основе, обладающие высокими показателями механической, термической прочности, радиационной стойкости, а наличие в его структуре связанной воды способствует проявлению у таких материалов радиационно-защитных свойств по нейтронному излучению. Кроме этого, нанотрубчатое строение хризотила дает возможность управлять его физико-химическими характеристиками, а также получать матери-



алы с новыми свойствами путем заполнения нанотрубок различными химическими соединениями.

Известно, что соизмеримость длин волн гамма- и рентгеновского излучения ( $\lambda \approx 0,1$  нм) и размеров ультрадисперсных частиц обуславливает эффективное усиление когерентного рассеивания рентгеновского и низкоэнергетического гамма-излучения, а также тепловых нейтронов на подобных материалах [1]. В частности, имеются сведения о том, что применение нанопорошков радиационно-защитных материалов позволяет повысить коэффициент поглощения нейтронов в 1,5 раза, а коэффициент рассеяния  $\gamma$ -излучения – до 30–40% [2, 3].

Также можно ожидать, что усиление проявления квантово-размерного эффекта в наночастицах окажет значительное влияние на поглощение фотонной радиации. Следовательно, применение ультрадисперсных систем будет способствовать качественному усилению радиационно-защитных свойств материала и позволит создать более компактный материал с высокими показателями защитных характеристик.

В связи с этим авторами предложено провести заполнение нанотрубок хризотила нанодисперсными соединениями, позволяющими повысить его радиационно-защитные характеристики. Как следствие, данные соединения должны обладать как можно более высоким коэффициентом ослабления  $\gamma$ -излучения и, соответственно, иметь высокие плотность и содержание тяжелых элементов.

В качестве соединения для интеркаляции предложено использование нанокристаллического вольфрамата свинца  $\text{PbWO}_4$ . Данный выбор был основан на том, что  $\text{PbWO}_4$  имеет одно из наибольших значений плотности среди солей – 8,4–8,46 г/см<sup>3</sup>, а суммарное содержание свинца и вольфрама составляет 85,9 мас.%. Кроме того,  $\text{PbWO}_4$  имеет сравнительно невысокую стоимость и легко получается путем реакций ионного обмена. Проблемой введения данного соединения в структуру нанотрубок является то, что  $\text{PbWO}_4$  весьма малорастворим (не более 0,03 г в 100 мл воды при 20°C).

## Материалы и методы исследования

Для осуществления данного процесса авторами разработана технология, заключающаяся в синтезе кристаллов  $\text{PbWO}_4$  непосредственно в каналах нанотрубок согласно уравнению реакции [4]:







Для осаждения  $\text{PbWO}_4$  в структуре нанотрубок по реакции (1) использованы следующие хорошо растворимые соединения: вольфрамат натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вольфрамат калия  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , ацетат свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а также вольфрамат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  и метавольфрамат натрия  $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ , полученные по реакциям:



Из солей свинца использовали только  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , так как выбор других хорошо растворимых его солей невелик, и при этом их растворы могут иметь сильноокислую среду ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ).

Методика осаждения  $\text{PbWO}_4$  в структуре нанотрубок осуществлялась следующим образом [5–8]. Подготавливался насыщенный в воде или водно-этаноловой смеси раствор первого соединения-реагента из расчета на 5 г безводного соединения, причем водно-этаноловая смесь могла содержать до 20 об.% этанола. В качестве первого соединения-реагента использовались либо вольфраматы, либо  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Бралась навеска 1,5 г нанотрубчатого хризотила и тщательно смешивалась с подготовленным раствором до получения однородной суспензии. Данная суспензия могла дополнительно подвергаться вакуумированию, после чего помещалась в сушильный шкаф и выдерживалась при температуре 70–80°C в течение 6–12 ч до полного удаления растворителя.

Обезвоженная смесь тщательно растиралась и смешивалась с 2 мл насыщенного раствора первого реагента для повторного заполнения нанотрубок раствором, после чего промывалась от избытка реагента в нескольких порциях дистиллированной воды общим объемом 20–50 мл, жидкость отделялась от нанотрубок на центрифуге (6000 об/мин). Количество промывочной воды на данной стадии определяло конечное содержание  $\text{PbWO}_4$  в получаемом материале. После промывки снова следовала стадия сушки при температуре 70–80°C.



Далее обработанный таким образом хризотил снова растирался и смешивался с 3–5 мл насыщенного раствора второго соединения-реакта, производилась выдержка в течение 0,5–1 ч при комнатной температуре, после чего смесь тщательно промывалась в дистиллированной воде от следов растворимых соединений и окончательно высушивалась.

Полученный продукт, а также промежуточный, обработанный раствором только первого реакта, тщательно исследовались при помощи РФА, ИК-спектроскопии, РЭМ, ПЭМ, ЭДА.

### Результаты исследования и их обсуждение

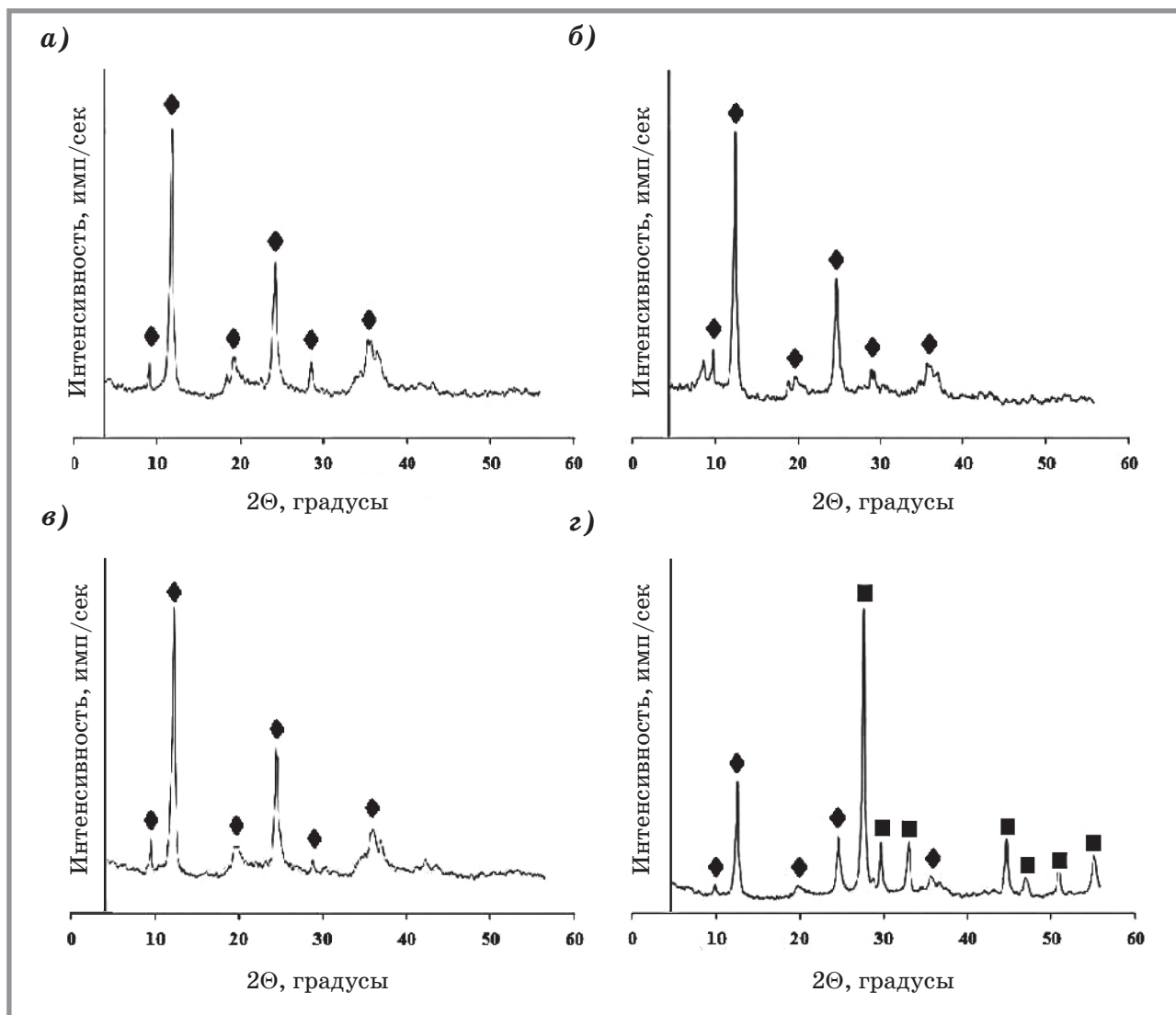
На рис. 1 представлены результаты РФА образцов хризотил-асбеста, обработанного растворами солей  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Можно отметить, что в результате обработки только одним из приведенных соединений дифракционный спектр образца хризотила остался практически неизменен, не считая незначительных смещений значений межплоскостных расстояний.

Также в образце, обработанном  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , наблюдается небольшой пик, соответствующий поливольфраматам калия, закристиализовавшимся вне нанотрубок. При этом результаты ЭДА показали присутствие в материале значительного количества солей, в отдельных случаях до 30 мас.%. Согласно полученным данным можно предположить, что используемые соединения не образуют собственной кристаллической решетки, адсорбируясь в структуре нанотрубок, что было частично подтверждено в дальнейшем при исследованиях ПЭМ. Однако образовавшийся при последовательной обработке солями вольфрамат свинца  $\text{PbWO}_4$  представлен главным образом собственной кристаллической фазой.

При проведении элементного химического анализа при помощи ЭДА было установлено, что наибольшей способностью к адсорбции в структуре нанотрубок хризотила из использовавшихся  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$  и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  обладает вольфрамат калия, содержание которого в материале удалось поднять до 25–30 мас.%. Это можно частично пояснить весьма высокой растворимостью  $\text{K}_2\text{WO}_4$  в воде, которая составляет 317,5 г/100 г при 18°C. Наименьшее содержание соли в обработанном материале было определено для хризотила, обработанного раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , что может объясняться невысокой концентрацией насыщенного раствора данной соли.



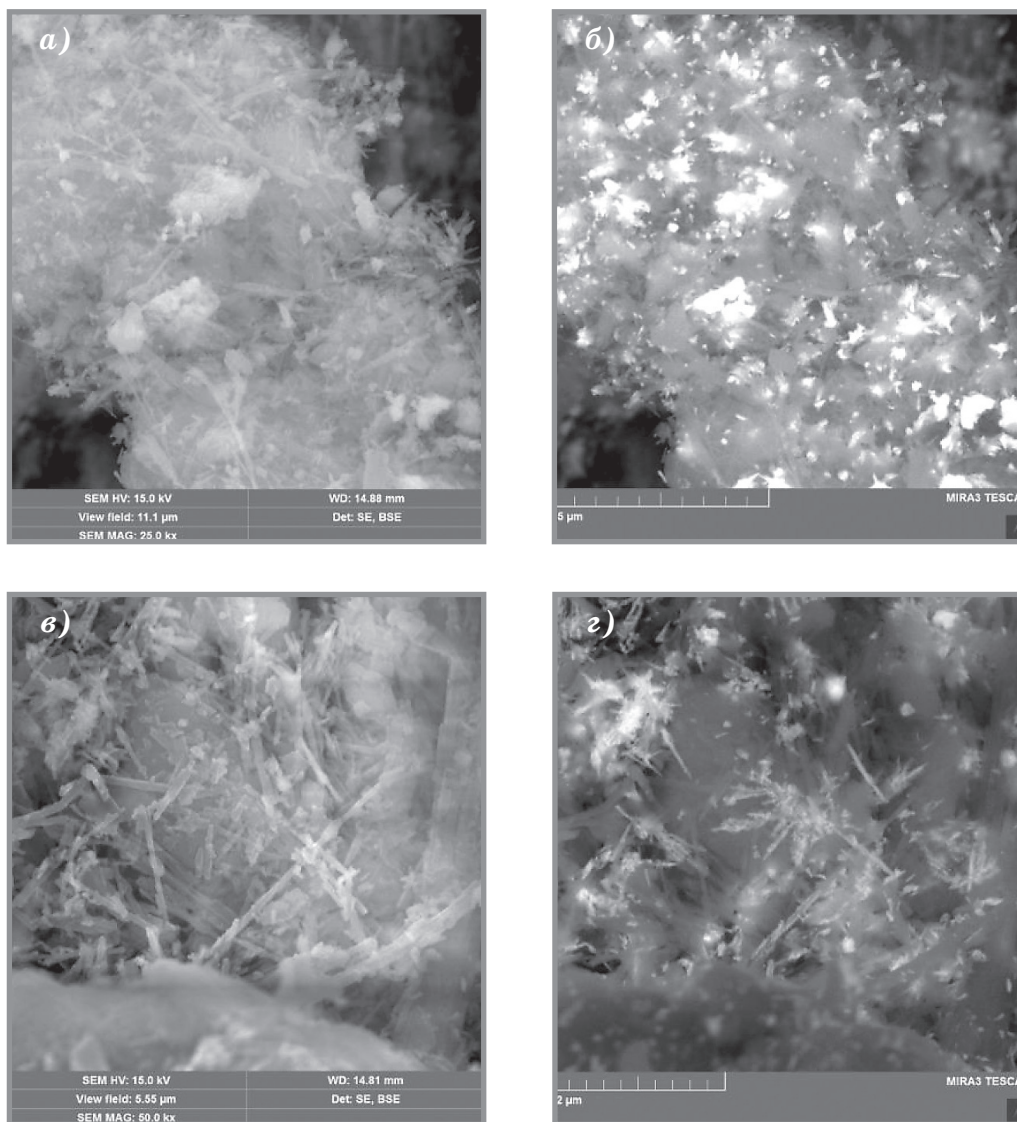


**Рис. 1. Рентгено-дифракционные спектры образцов хризотила, обработанного растворами:**

а)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , б)  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , в)  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , г)  $\text{K}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$   
 (◆ – хризотил-асбест; ■ –  $\text{PbWO}_4$ )

На рис. 2 приведены микрофотографии образцов хризотила, обработанного водным (а, б) и водно-этаноловым (в, г) растворами  $\text{K}_2\text{WO}_4$  с вторичной обработкой раствором  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  до образования  $\text{PbWO}_4$  согласно вышеописанной методике, выполненные при помощи РЭМ в режимах SE (а, в) и BSE (б, г).

Если по первому изображению участка можно достаточно хорошо определить морфологию полученного материала, то второе служит для



**Рис. 2. Микрофотографии образцов хризотила, обработанного водным (а, б) и водно-этаноловым (в, г) растворами  $K_2WO_4$  и раствором  $Pb(CH_3COO)_2$**

определения участков с наибольшей концентрацией тяжелых элементов, отличающихся высокой яркостью.

На изображении (а, б) можно наблюдать отдельные кристаллические скопления  $PbWO_4$  вне нанотрубок, причем по приблизительной оценке, опирающейся на результаты элементного анализа, практически весь вольфрамат свинца, введенный в материал, представлен этими скоплениями. Следовательно, предварительно введенный  $K_2WO_4$  оказался недостаточно надежно иммобилизован в структуре нанотрубок.

При анализе изображения (в, г) был сделан вывод о достаточно высокой концентрации в материале нанотрубок, модифицированных локализацией  $\text{PbWO}_4$  в их структуре либо на поверхности, однако отдельные кристаллы  $\text{PbWO}_4$  также присутствуют.

Исследования образцов природного и модифицированного хризотила с помощью ИК-спектроскопии показали, что при проведении обработки хризотила согласно вышеописанной методике образования новых видов химических связей не наблюдается (рис. 3).

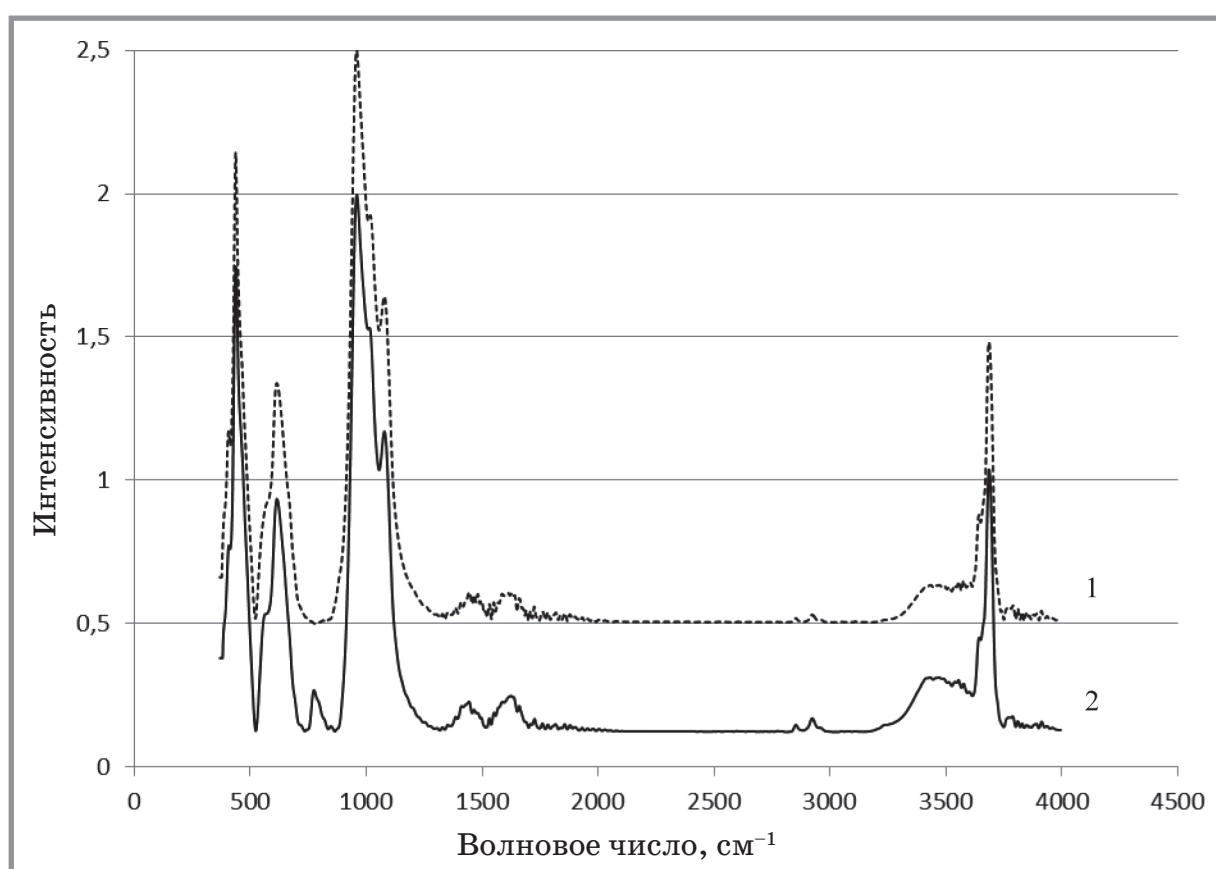


Рис. 3. ИК-спектры поглощения для природного (1) и обработанного растворами  $\text{K}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  хризотила (2)

Согласно полученным результатам ЭДА в образцах практически отсутствуют ионы  $\text{K}^+$ , а W и Pb содержатся в соотношении, близком к стехиометрическому для  $\text{PbWO}_4$ , следовательно вводимые тяжелые металлы практически полностью представлены вольфрамом свинца [9–25].



В табл. приведен средний элементный химический состав для образцов хризотила, модифицированного по оптимальной разработанной методике.

Таблица

### Элементный состав оптимальных образцов по результатам ЭДА

Наименование	Содержание элементов*, мас. %						
	O	Mg	Si	W	Pb	проч.	Сум.
Хризотил, обработанный водно-этаноловым раствором $K_2WO_4$ и водным раствором $Pb(CH_3COO)_2$	42,1	16,7	13,4	11,8	12,2	3,8	100,0

\* без учета водорода

Несмотря на то, что разработанная технология не позволяет модифицировать хризотил таким образом, чтобы весь введенный  $PbWO_4$  содержался исключительно во внутренних каналах нанотрубок, полученный продукт приобретает повышенные радиационно-защитные характеристики, сохраняя остальные эксплуатационные свойства хризотила.

### Заключение

Разработан способ модифицирования нанотрубчатого хризотила путем введения в структуру нанотрубок соединений тяжелых металлов, в частности малорастворимого  $PbWO_4$  путем последовательной обработки хризотила растворами реагентов. Наилучший результат был достигнут при его обработке последовательно в растворах  $K_2WO_4$  и  $Pb(CH_3COO)_2$ , при этом массовое содержание  $PbWO_4$  в конечном продукте достигало 30%. Вводимый  $K_2WO_4$  предположительно заполнял нанотрубки не только по внутреннему каналу, но и по межслоевому пространству, а локализация  $PbWO_4$  наблюдалась как во внутренних каналах нанотрубок, так и на их поверхности.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.



**УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!**

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ  
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

*Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Соколенко И.В.* Нанотрубчатые хризотил-  
ловые наполнители для радиационно-защитных конструкционных компози-  
тов // Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – Том 8, № 4. – С. 21–37. –  
DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-21-37](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-21-37).

**DEAR COLLEAGUES!**

**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N., Sokolenko I.V.* Nanotubular hrizotilovy fill-  
ers for radiation and protective constructional composites. *Nanotehnologii v*  
*stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2016, Vol. 8, no.4, pp. 21–37.  
DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-21-37](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-21-37). (In Russian).

**Библиографический список:**

1. Об ослаблении рентгеновского излучения ультрадисперсными средами / В.А. Артемьев // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23. – № 6. – С. 5–9.
2. Разработка композиционных материалов, модифицированных нанопорошками, для радиационной защиты в атомной энергетике / В.Н. Гульбин // Ядерная физика и инжиниринг. – 2011. – Т. 2., № 3. – С. 272–286.
3. Облегченные радиационно-защитные композиты / В.Н. Гульбин, Н.С. Колпаков // Научно-технические технологии. – 2014. – Т. 15., № 3. – С. 4–16.
4. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Соколенко И.В., Едаменко О.Д., Куприева О.В. Способ заполнения нанотрубок тугоплавкими малоратсворимыми соединениями // Патент РФ №2569693. 29.05.2014. Опубл. 27.11.2015. Бюл. № 33.
5. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Соколенко И.В. Способ получения высокодисперсного нанокристаллического вольфрамата свинца // Патент РФ №2577581. 26.01.2015. Опубл. 20.03.2016. Бюл. № 8.
6. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2006. – № 3. – С. 22.



7. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Композиционный материал, стойкий к воздействию высокоэнергетических излучений // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 25–27.
8. Соколенко И.В. Получение нанокристаллических неорганических соединений на примере  $PbWO_4$  // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 4. – С. 138–142.
9. Матюхин П.В., Ястребинская А.В., Павленко З.В. Использование модифицированного железорудного сырья для получения конструкционной биологической защиты атомных реакторов // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 9–3. – С. 507–510.
10. Ястребинская А.В., Черкашина Н.И., Матюхин П.В. Радиационно-защитные нанонаполненные полимеры / Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 12–7. – С. 1191–1194.
11. Использование гидридсодержащих композитов для защиты ядерных реакторов от нейтронного излучения / А.В. Ястребинская, П.В. Матюхин, З.В. Павленко, А.В. Карнаухов, Н.И. Черкашина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 12–6. – С. 987–990.
12. О возможности использования модифицированных асбестовых волокон в производстве термостойких композитов / Н.И. Черкашина, Л.Н. Наумова, В.И. Павленко, А.В. Ястребинская // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 12–6. – С. 995–998.
13. Ястребинская А.В. Полимерные композиционные материалы на основе кремнийорганических олигомеров / Международный научно-исследовательский журнал. – 2014. – № 6–1 (25). – С. 76–77.
14. Павленко В.И. Исследование механизма разрушения гипсового камня под воздействием плесневых грибов / В.И. Павленко, Н.А. Шаповалов, А.В. Ястребинская // Современные тенденции в образовании и науке: материалы междунар. науч.-практич. конф. – Тамбов, 2013. – С. 109–110.
15. Модифицирование природных минеральных систем для очистки воды от радионуклидов / Е.П. Клочков, В.И. Павленко, П.В. Матюхин, А.В. Ястребинская // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 137.
16. Механическая активация полимерных диэлектрических композиционных материалов в непрерывном режиме / А.В. Ястребинская, В.И. Павленко, П.В. Матюхин, Д.В. Воронов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 74–77.



17. *Огрель Л.Ю.* Модификация эпоксидного связующего полиметилсилоксаном для изготовления стеклопластиковых труб и газоотводящих стволов / Л.Ю. Огрель, А.В. Ястребинская, И.Ю. Горбунова // Строительные материалы. – 2006. – № 5. – С. 57–59.
18. *Огрель Л.Ю.* Полимеризация эпоксидного связующего в присутствии добавки полиметилсилоксана / Л.Ю. Огрель, А.В. Ястребинская, Г.Н. Бондаренко // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 82–87.
19. *Ястребинская А.В.* Модифицированный конструкционный стеклопластик на основе эпоксидных олигомеров для строительных изделий: Автореф. дис. канд. техн. наук. / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – Белгород. 2004. – 19 с.
20. *Ястребинская А.В.* Модифицированный конструкционный стеклопластик на основе эпоксидных олигомеров для строительных изделий: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Белгород, 2004. – 157 с.
21. *Огрель Л.Ю.* Структурообразование и свойства легированных эпоксидных композитов / Л.Ю. Огрель, А.В. Ястребинская // Строительные материалы. – 2004. – № 8. – С. 48–49.
22. *Ястребинская А.В.* Разработка и применение композиционного материала на основе эпоксидиановой смолы для строительных конструкций и теплоэнергетики / А.В. Ястребинская, Л.Ю. Огрель // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 2. – С. 173.
23. *Иванов Л.А., Муминова С.Р.* Новые технические решения в области нанотехнологий. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – Том 8, № 2. – С. 52–70.
24. *Фаликман В.Р., Вайнер А.Я.* Новые высокоэффективные нанодобавки для фотокаталитических бетонов: синтез и исследование // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 1. – С. 18–28.
25. *Фаликман В.Р., Вайнер А.Я.* Фотокаталитические цементные композиты, содержащие мезо-пористые наночастицы диоксида титана // Нанотехнологии в строительстве. – Том 6, № 1. – С. 14–26.

**Контакты****e-mail: yrndo@mail.ru. Тел.: (4722) 55-16-62**