

4. Повышение эффективности вяжущих за счет использования наномодификаторов / В. В. Лесовик, В. В. Потапов, Н. И. Алфимова [и др.] // *Строительные материалы*. – 2011. – № 12. – С. 60–62.
5. Верещагин В. И., Смирнская В. Н., Эрдман С. В. Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие // *Стекло и керамика*. – 1997. – № 1. – С. 33–37.

REFERENCES

1. Gorchakov G. I., Bozhenov Yu. M. *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. Moscow: Stroyizdat, 1986, 688 p (in Russian).
2. *Dobavki v beton* [Concrete admixtures], edited by V. S. Ramachadran. Moscow: Stroyizdat, 1988, 575 p (in Russian).
3. Khozin V. G., Khokhryakov O. V., Bittser A. V., et al. Effectiveness of fly ash Gusinozerskaya TPP cements composed of low water. *Stroitel'nye materialy*, 2011, no. 7, pp. 76–77 (in Russian).
4. Lesovik V. V., Potapov V. V., Alfimova N. I., et al. Improving the efficiency through the use of binders nanomodifiers. *Stroitel'nye materialy*, 2011, no. 12, pp. 60–62 (in Russian).
5. Vereshchagin V. I., Smirenskaya V. N., Erdman S. V. Waterproof mixed magnesia binders. *Steklo i keramika*, 1997, no. 1, pp. 33–37 (in Russian).

СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

**С. В. Самченко, О. В. Земскова, И. В. Козлова,
Московский государственный строительный университет**

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, углеродные нанотрубки, агрегативная устойчивость, седиментация, коагуляция, коллоидный раствор, гидрозоль, стабилизация, пластификаторы, дисперсная система, дисперсионная среда, цементный камень

Key words: ultrasonic treatment, carbon nanotubes, aggregate stability, sedimentation, coagulation, colloidal solution, hydrosol, stabilization, plasticizers, disperse system, dispersion medium, cement stone

В условиях интенсивного развития современного строительства особое значение придается поиску новых путей и возможностей создания, производства и применения строительных материалов различного функционального назначения. Перспективное направление в строительном материаловедении – использование углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон, прочность и модуль упругости которых превышают аналогичные показатели стали соответственно в 8 и 5 раз. Однако повышенная склонность к агломерации затрудняет их равномерное распределение по композиту, поэтому важно выявить пути стабилизации наночастиц, что позволит полнее использовать их потенциал в производстве строительных материалов.

Один из наиболее распространенных методов стабилизации наночастиц – ультразвуковая обработка. Между тем в работах [1–3] подвергается сомнению целесообразность применения ультразвука для диспергирования и гомогенизации наноразмерных материалов. Это объясняется тем, что система, содержащая наночастицы, диспергируется только в некоторых локализованных объемах, а силы Бернулли, Бьеркнеса и др., возникающие при ультразвуковом воздействии, приводят в основном к коагуляции дисперсных фаз. При этом отмечается, что применение ультразвуковой обработки и теплового диспергирования наноразмерного модификатора возможно при использовании среды-носителя, лиофильной по отношению к модификатору.

В лабораторных условиях нами проведены исследования по установлению агрегативной устойчивости многослойных УНТ, разделенных с помощью ультразвука, с целью выявления оптимального состава, влияющего на улучшение свойств цементного камня. Были использованы УНТ, синтезированные в Российском новом университете (РосНОУ), г. Москва, путем низкотемпературного каталитического пиролиза углеводородов. Они представляют собой химически инертный магнитомягкий ферромагнетик, содержащий во внутритрубном пространстве нанокластеры никеля размером около 10 нм. Наружный диаметр УНТ 20–150 нм, внутренний диаметр 8–10 нм, длина 3–7 мкм, плотность 2,4–2,9 г/см³, насыпная

плотность 0,14–0,55 г/см³, удельная поверхность 90–120 м²/г, остаточная намагниченность 10–100 А/(м·г), коэрцитивная сила 800–2800 А/м, намагниченность насыщения 200–2200 А/(м·г), количество других форм углерода менее 0,1%.

Диспергирование растворов, содержащих 0,025, 0,05 и 0,1% УНТ, проводили в течение получаса на приборе УЗДН-I при силе тока 0,6 А. Для установления агрегативной устойчивости наночастиц подготовленные растворы переливали в цилиндры объемом 100 см³ и наблюдали за процессом их седиментации. В ходе эксперимента уже через 20 мин после диспергирования начали оседать частицы с содержанием УНТ 0,1%, через 30 мин – с содержанием УНТ 0,05%, а через 3 ч – с содержанием УНТ 0,025%. Следовательно, седиментация протекает быстрее всего в растворе, содержащем 0,1% УНТ, а наиболее агрегативно устойчив раствор с концентрацией УНТ 0,025%. Зависимость скорости оседания УНТ от их концентрации представлена на рис. 1.

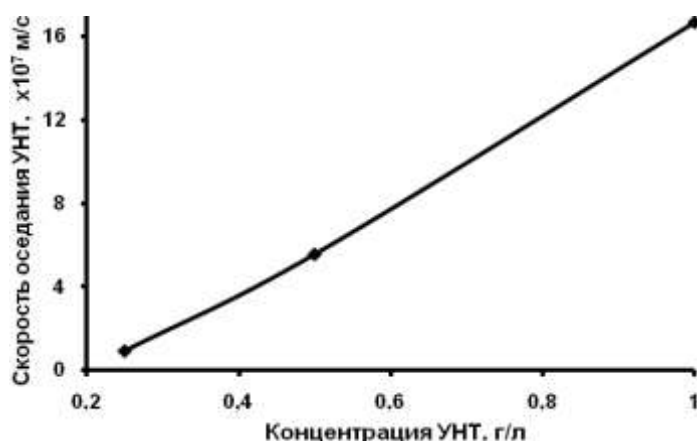


Рис. 1. Зависимость скорости оседания УНТ от их концентрации

Из графика очевидно, что порог коагуляции УНТ составляет 0,25 г/л (0,025%); свыше этой величины происходит быстрая коагуляция частиц, т. е. частицы начинают слипаться между собой и образовывать агрегаты, которые под действием гравитационных сил выпадают в осадок.

Раствор УНТ можно рассматривать как лиофобную дисперсную систему с жидкой дисперсионной средой, в которой межмолекулярное взаимодействие в дисперсионной среде и в дисперсной фазе существенно различается. Леофобные дисперсные системы термодинамически неравновесны и характеризуются высоким значением свободной поверхностной энергии на межфазной границе, которое обуславливает протекание в них процессов перехода в более энергетически выгодное состояние [4], вследствие чего в изотермических условиях частицы начинают коагулировать, образуя агрегаты. В ходе исследований процесса седиментации наночастиц установлено, что растворы со значительной концентрацией УНТ (0,05 и 0,1%) непрерывно изменяли свой состав в сторону укрупнения частиц вплоть до полного расслоения на макрофазы.

Агрегативная устойчивость и длительное существование лиофобных дисперсных систем (растворов УНТ) с сохранением их свойств обеспечиваются стабилизацией. Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества.

Согласно П. А. Ребиндеру, стабилизирующими свойствами характеризуются насыщенные или близкие к насыщенным адсорбционные слои ориентированных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), образующие двумерные структуры. Особенно сильным стабилизирующим действием отличаются коллоидные адсорбционные слои, являющиеся своеобразными пленочными студнями-лиогелями, сильно сольватированными дисперсионной средой и диффузно переходящими в межмицеллярную жидкость [5]. Исходя из этого утверждения, для стабилизации УНТ можно применять пластификаторы, содержащие ПАВ, молекулы которых способны окружать отдельные нанотрубки и их пучки, образуя мицеллы [6].

При проведении исследований использовали гиперпластификатор Sika ViscoCrete 5 New. Это пластификатор нового поколения на основе поликарбоксилатных эфиров, действие которого базируется на совокупности электростатического и стерического (пространст-

венного) эффекта. Он представляет собой мутноватую бесцветную жидкость, основу которой составляет водный раствор модифицированного поликарбоксилата. Плотность гиперпластификатора 1,08 кг/дм³, рН 6,0. Рекомендуемая дозировка: для рядовых подвижных бетонных смесей 0,3–0,8% от массы цемента, для высокоподвижных или самоуплотняющихся и высокомарочных спецбетонов – 0,8–1,1% от массы цемента.

Благодаря поверхностной адсорбции и пространственной электростатической сепарации возникает структурно-механический барьер, который включает в себя термодинамические, кинетические и структурные составляющие.

В соответствии с теорией устойчивости ДЛФО (теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека) стабилизация дисперсной системы обеспечивается электростатическим отталкиванием диффузных частей двойного электрического слоя, который образуется при адсорбции ионов электролита на поверхности частиц [5]. Sika ViscoCrete 5 New – высоковязкая жидкость, и в дисперсионной среде, содержащей данный пластификатор, возникает гидродинамическое сопротивление, названное Б. В. Дерягиным расклинивающим давлением, которое противодействует вытеснению жидкой дисперсионной среды из прослойки между сближающимися частицами, что делает систему неограниченно устойчивой к агрегации частиц.

Показателем защитного действия стабилизатора принято считать минимальное количество вещества, требуемое для стабилизации единицы объема золя и называемое защитным числом S . Если известны объем и концентрация стабилизатора и объем гидрозоля, то закон эквивалентов [7]

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (1)$$

можно применить к нахождению защитного числа S .

Принимая концентрацию C_1 за защитное число S (г/л), объем V_1 – за объем золя V (мл), концентрацию C_2 – за концентрацию раствора стабилизатора $C_{ст}$ (г/л), объем V_2 – за объем раствора стабилизатора, необходимый для защиты золя от коагуляции $V_{защ}$ (мл), получим следующее уравнение:

$$S = \frac{C_{ст} \cdot V_{защ}}{V} \quad (2)$$

Для установления концентрации Sika ViscoCrete 5 New, необходимой для защиты гидрозоля УНТ от коагуляции, в дисперсионную среду, содержащую 0,1% УНТ, вводили от 0,01 до 0,5% пластификатора на 100 мл раствора (см. таблицу). Выявлено, что стабилизация гидрозоля УНТ наступает при сверхмалых количествах (0,01%) гиперпластификатора Sika ViscoCrete 5 New. Без пластификатора раствор, содержащий 0,1% УНТ, начинает коагулировать через 20 мин после ультразвуковой обработки, а при введении в него 0,01% Sika ViscoCrete 5 New – через сутки; при введении пластификатора в количестве 0,3% и выше гидрозоль стабилен более 7 сут.

Опытные данные по установлению стабилизирующего действия гиперпластификатора Sika ViscoCrete 5 New на раствор УНТ

Показатели	Номер опыта											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Содержание стабилизатора, %	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5
Количество добавленного раствора стабилизатора, мл	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5
Концентрация стабилизатора, г/л	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
Объем гидрозоля, мл	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Агрегативная устойчивость гидрозоля УНТ, сут	1	1	1	1	1	2	2	2	2	> 7	> 7	> 7

На качество гидрозоля УНТ со стабилизатором и без него влияет соблюдение режима ультразвуковой обработки частиц. Основное условие диспергации – поддержание постоянной температуры дисперсионной среды в пределах 25 ± 8 °С. Повышение температуры, вызванное поглощением ультразвука, снижает эффективность диспергирования частиц. Проведение ультразвуковой обработки при нормальных условиях обеспечивает полную стабильность гидрозоля.

лизацию УНТ. При более высокой температуре наблюдается одновременное протекание процесса диффузионного переноса частиц, приводящего к повышению однородности дисперсной системы, и процесса коагуляции, вызывающего укрупнение агрегатов частиц. Следствием этого становится дисбаланс, который отрицательно сказывается на разделении УНТ с помощью ультразвука и на их стабилизации в целом.

Два раствора, содержащих 0,1% УНТ и 0,5% гиперпластификатора Sika ViscoCrete 5 New, были продиспергированы при температуре 25 и 40 °С. Первый раствор насыщенно черный, второй – ненасыщенный, просматривается на просвет. Полученными растворами затворяли цемент и на образцах размером 20x20x20 мм проводили физико-механические испытания (рис. 2).

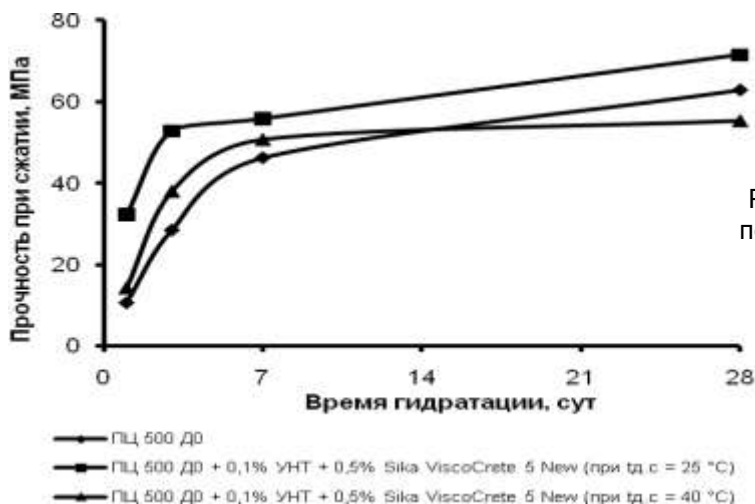


Рис. 2. Влияние раствора УНТ, продиспергированного при разной температуре дисперсионной среды, на прочность образцов при сжатии

Результаты исследования показали, что поддержание постоянной температуры дисперсионной среды при ультразвуковой обработке эффективно сказывается на разделении и стабилизации гидрозоля УНТ. Прочность при сжатии образцов, содержащих хорошо продиспергированный при температуре 25 °С раствор УНТ, уже в первые сутки твердения в 3 раза превышает прочность образцов из бездобавочного цемента; в возрасте 28 сут прочность возрастает, но менее интенсивно (14%). Гидрозоль УНТ, полученный при температуре 40 °С, в начальные сроки твердения обеспечивает незначительный прирост прочности образцов, а к 28 сут наблюдается ее спад по сравнению с прочностью образцов из бездобавочного цемента.

Таким образом, из представленных экспериментальных данных следует:

1. Седиментация наночастиц протекает быстрее в растворах с большой концентрацией УНТ (0,05 и 0,1%). В насыщенных растворах наночастицы сталкиваются друг с другом чаще, что приводит к образованию агрегатов, которые под действием гравитации оседают и способствуют полному расслоению раствора на макрофазы.

2. Ультразвуковая обработка гидрозоля УНТ в присутствии стабилизатора (гиперпластификатор Sika ViscoCrete 5 New) повышает его устойчивость вследствие образования слоя стабилизатора на поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Высоковязкая прослойка пластификатора не успевает вытесниться между частицами УНТ во время их столкновения в результате броуновского движения, что положительно сказывается на агрегативной устойчивости гидрозоля УНТ.

3. Поддержание постоянной температуры дисперсионной среды в пределах 25 ± 8 °С при ультразвуковой обработке оказывает положительное влияние на разделение и стабилизацию гидрозоля УНТ, что способствует повышению прочностных характеристик цементного камня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Е. В., Кувшинова М. И. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 120–126.
2. Королев Е. В., Иноземцев А. С. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов // Строительные материалы. – 2012. – № 1. – С. 1–4.

3. Иноземцев А. С., Королев Е. В. Исследование эффективности ультразвукового воздействия для диспергирования углеродных наномодификаторов // Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях: сб. докладов IV Международной научно-практической конференции. – М.: МГСУ, 2012. – С. 45–48.
4. Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
5. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
6. Самченко С. В., Борисенкова И. В. Применение пластифицирующих добавок для стабилизации углеродных нанотрубок // III Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей: сб. докладов. – СПб.: Алитинформ, 2012. – С. 20–24.
7. Васильев В. П. Аналитическая химия. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2009. – 366 с.

REFERENCES

1. Korolev E. V., Kuvshinova M. I. Ultrasound parameters for homogenizing disperse systems with nanoscale modifiers. *Stroitel'nye materialy*, 2010, no. 9, pp. 120–126 (in Russian).
2. Korolev E. V., Inozemtsev A. S. Effectiveness of physical impacts to disperse nanoscale modifiers. *Stroitel'nye materialy*, 2012, no. 1, pp. 1–4 (in Russian).
3. Inozemtsev A. S., Korolev E. V. Research of the effectiveness of ultrasonic influence for dispersion of carbon nanomodifiers. *Nauchno-tekhnicheskoe tvorchestvo molodezhi – put' k obshchestvu, osnovannomu na znaniyakh: sb. dokladov IV Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Moscow: MGSU, 2012, pp. 45–48 (in Russian).
4. Gorshkov V. S., Savel'ev V. G., Fedorov N. F. *Fizicheskaya khimiya silikatov i drugikh tugoplavkikh soedineniy* [Physical chemistry of silicates and other refractory compounds]. Moscow: Vysshaya shkola, 1988, 400 p (in Russian).
5. Voyutskiy S. S. *Kurs kolloidnoy khimii* [Rates of colloid chemistry]. Moscow: Khimiya, 1976, 512 p (in Russian).
6. Samchenko S. V., Borisenkova I. V. The use of plasticizing additives for stabilizing carbon nanotubes. *III Mezhdunarodnyy seminar-konkurs molodykh uchenykh i aspirantov, rabotayushchikh v oblasti vyazhushchikh veshchestv, betonov i sukhikh smesey: sb. dokladov*. St. Petersburg: Alitinform, 2012, pp. 20–24 (in Russian).
7. Vasil'ev V. P. *Analiticheskaya khimiya. Kn. 1. Titrimetricheskie i gravimetricheskie metody analiza* [Analytical chemistry. Book 1. Titrimetric and gravimetric methods of analysis]. Moscow: Drofa, 2009, 366 p (in Russian).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

В. А. Свицерский, В. В. Токарчук, А. Ю. Флейшер,
Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев, Украина

Ключевые слова: пластифицирующая добавка, водоредуцирующая добавка, нормальная густота, растекаемость цементного раствора, прочность на сжатие

Key words: plasticizer, water reducing additive, normal density, cement spreadability, compressive strength

Введение

Использование пластифицирующих/водоредуцирующих добавок уже давно стало обычной практикой в строительной индустрии. Этот класс добавок был разработан и внедрен в Японии и Германии в начале 1960-х годов, а в США – в середине 1970-х годов. Пластифицирующая/водоредуцирующая добавка – эта добавка, которая без изменения консистенции способствует снижению содержания воды в данной бетонной/растворной смеси (водоредуцирующий эффект) или без изменения содержания воды увеличивает осад-