

УДК 666.972.16

**Хузин А.Ф.** – кандидат технических наук, ассистент

E-mail: [airat-khuzin2010@yandex.ru](mailto:airat-khuzin2010@yandex.ru)

**Рахимов Р.З.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [rakhimov@kgasu.ru](mailto:rakhimov@kgasu.ru)

**Габидуллин М.Г.** – доктор технических наук, профессор

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

### **Диспергируемость глобул многослойных углеродных нанотрубок различных производителей**

#### **Аннотация**

Целью работы являлось определение степени влияния режимов и среды ультразвуковой обработки на диспергируемость многослойных углеродных нанотрубок, синтезированных различными производителями методом осаждения из паровой фазы. В работе приведено описание разработанной методики диспергирования многослойных углеродных нанотрубок для введения их в состав цементных композитов. Установлены различия в диспергируемости исходных глобул, полученных различными производителями, которая зависит от характеристик последних.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, глобулы, диспергирование, пластификатор, ультразвук, частица, размер, распределение.

#### **Введение**

В последние три десятилетия развитие исследований, разработка и практической реализации нанотехнологий позволили получать материалы с уникальными физико-техническими свойствами [1]. Определенное развитие исследований, разработок и практической реализации получили нанотехнологии и в строительном материаловедении [2], в том числе модификация вяжущих и композитов на их основе добавками наноразмерных частиц [3]. В частности, выявлена определенная эффективность введения добавок микродоз (0,01-0,0001 %) многослойных углеродных нанотрубок (далее МУНТ) в цементные композиты [3-8]. Они имеют ряд уникальных характеристик, отличающих их от других наноразмерных частиц:

- при диаметре от 2 до 100 нм их длина достигает несколько микрометров;
- высокие значения модуля упругости – 1 ТПа;
- прочность на растяжение – 63 ГПа;
- плотность менее 1500 кг/м<sup>3</sup>.

Качество УНТ зависит от способа получения и методов их очистки. В настоящее время УНТ производят различными способами, включая химическое осаждение из газовой фазы, лазерную абляцию и электродуговой метод [9, 10].

Поставляемые потребителям МУНТ не состоят из элементарных наночастиц, а представляют собой их агломераты в виде глобул с размерами, зависящими от способа производства. Введение микродоз МУНТ, как и любых других добавок связано с проблемой равномерного распределения их элементарных частиц в композиционных материалах. В настоящее время известно значительное количество исследований, направленных на развитие технологии диспергации агломератов наночастиц, основанных на применении как механических, так и химических способов [2, 9-14]:

- совместный помол;
- ультразвуковая обработка в водных суспензиях поверхностно-активных веществ (ПАВ) – додецилбензосульфата натрия, тритона ХТ-100, супер- и гиперпластификаторах;
- функционализация частиц сильным кислотами для снижения их склонности к агломерации;
- совместная обработка в растворах ПАВ, пластификаторах, растворителях с помолем и ультразвуковой обработкой.

В известных исследованиях и разработках однако отсутствуют сведения о сравнительной диспергируемости глобул МУНТ различных производителей.

### Материалы и методы исследования

В качестве многослойных углеродных нанотрубок были использованы:

- углеродные нанотрубки «Graphistrength C 100» производства фирмы «Аркема» (Франция);

- углеродные нанотрубки «Таунит» производства фирмы «Нанотехцентр» (г. Тамбов, Россия);

- углеродные нанотрубки, полученные в лаборатории КГЭУ сотрудниками КФТИ им. Е.К. Завойского (г. Казань, Россия).

Базовые характеристики различных МУНТ, представленные производителями, указаны в табл. 1.

Таблица 1

**Основные характеристики МУНТ различных производителей**

№	Характеристики МУНТ	Ед. изм.	Производитель		
			Arkema	«НаноТехцентр»	КФТИ
			Graphistrength	Таунит	ФУНТ
1	Наружный диаметр	нм	10÷15	20÷70	10÷20
2	Длина	µм	0,1÷10	2 и более	-
3	Общий объем примесей (после очистки)	%	3÷10	до 5 (до 1)	1
4	Насыпная плотность	кг/м <sup>3</sup>	-	400÷600	-
5	Удельная геометрическая поверхность	м <sup>2</sup> /г	-	120÷130 и более	-
6	Термостабильность,	°С	-	до 600	-
7	Модуль упругости	ГПа	1200	-	-
8	Предел прочности при растяжении	ГПа	150	-	-

Как видно из таблицы 1 диаметр частицы МУНТ колеблется в диапазоне от 10 до 70 нм, длина – от 0,1 до 10 мкм.

В качестве растворителя был использован чистый изопропиловый спирт.

Средний размер агломератов УНТ различных производителей исследовали с помощью лазерного анализатора частиц HORIBA's LA-950. Принцип работы LA-950 основан на статическом рассеянии лазерного света (ISO 13320).

Ультразвуковое воздействие осуществлялось ультразвуковым диспергатором марки УЗД1-0,063/22 с частотой 22 кГц, объемом озвучивания 0,5 л и амплитудой смещения 70 мкм.

### Результаты исследований

В работе разработана и предложена методика ввода УНТ в состав цементных композитов, заключающаяся в ультразвуковой диспергации и последующем перемешивании исходных компонентов.

На первом этапе были проведены эксперименты по сухому перемешиванию МУНТ «ФУНТ» с пластификатором СП-1. Эксперименты проводились со значительной концентрацией нанотрубок для облегчения визуального контроля. Для создаваемых композитов было обнаружено, что только ультразвуковая обработка не обеспечивает полное перемешивание композита, поэтому применялось предварительное механическое перемешивание. Было установлено, что перемешивание нанотрубок с сухими смесями не позволяет равномерно распределять УНТ по объему смеси.

Анализ литературы показал, что введение в состав цементных смесей углеродных наночастиц не только повышает их прочностные характеристики, но и увеличивают значение оптимального водоцементного отношения. Поэтому в процессе приготовления цементных композитов вводят пластифицирующие добавки, которые позволят снизить водопотребность цементной смеси.

На втором этапе проводились эксперименты по перемешиванию МУНТ «ФУНТ» и пластификатора СП-1 с добавлением воды. Вода добавлялась в смесь нанотрубок и пластификатора, затем полученный раствор механически перемешивался и подвергался ультразвуковой обработке. После высыхания на поверхности композита образовалась темная пленка, состоящая из нанотрубок. Наиболее вероятной причиной такого поведения является плохая смачиваемость УНТ водой, поэтому происходит расслоение раствора.

На третьем этапе рассматривалось смешение пластификатора и взвеси нанотрубок в растворителе. Полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке диспергатором до визуальной фиксации равномерного распределения пластификатора и МУНТ «ФУНТ» в растворе.

При отработке способа введения МУНТ определяли оптимальное время УЗ воздействия по визуальному наличию расслоения суспензии. Режим мощности был принят 50 и 100 %. Данные исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Влияние режима ультразвукового диспергирования на визуальную гомогенность полученных смесей МУНТ**

Способ	Наличие расслоения при времени перемешивании, мин						Расслоение при мощности УЗД	
	0,5	1	3	5	10	15	50 %	100 %
I	да	да	да	да	да	да	да	да
II	да	да	да	да	да	да	да	да
III	да	да	да	нет	нет	нет	нет	да

Результаты анализа эксперимента позволили сделать вывод о том, что в отличие от предыдущих этапов, образцы полученные по третьему способу визуально однородны. Установлен оптимальный режим ультразвуковой диспергации: прибор УЗД-1, время диспергации  $t=5$  мин, частота УЗ воздействия  $f = 22$  кГц, среда диспергации – изопропиловый спирт. Для дальнейших исследований использовались композиты, приготовленные по данной методике.

В табл. 3 представлены результаты серии исследований влияния времени ультразвуковой обработки на средний размер части МУНТ.

Таблица 3

**Влияние времени и среды ультразвуковой обработки на средний размер частиц МУНТ**

Время диспергации, минуты	Средний размер частиц, мкм					
	Graphistrength		Таунит		ФУНТ	
	вода	спирт	вода	спирт	вода	спирт
1	2,315	0,971	10,84	6,81	34,1	15,5
5	0,935	0,715	12,41	5,64	12,1	7
10	0,72	0,717	10,8	3,47	11,6	6,9
15	0,713	0,712	12,49	3,43	10,2	6,82

Полученные данные табл. 3 позволили установить зависимости изменения степени диспергации МУНТ от времени ультразвукового воздействия (рис. 1, 2).

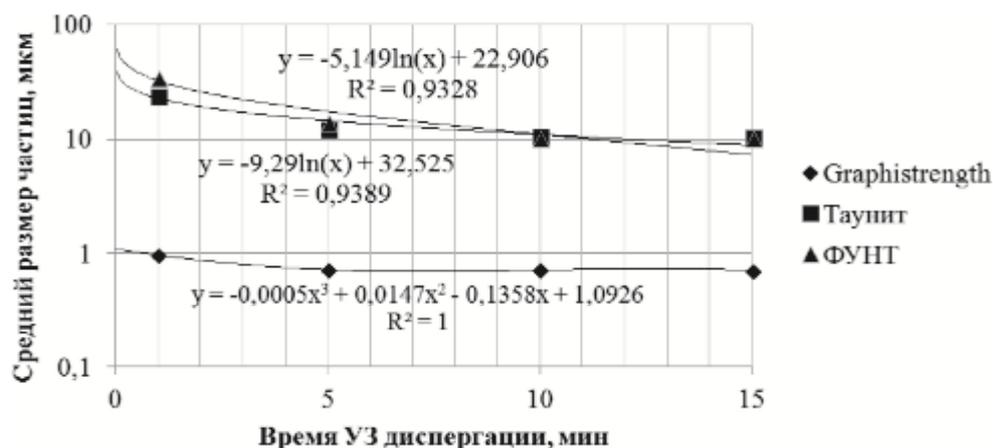


Рис. 1. Зависимости изменения среднего размера частиц МУНТ от времени диспергации в воде

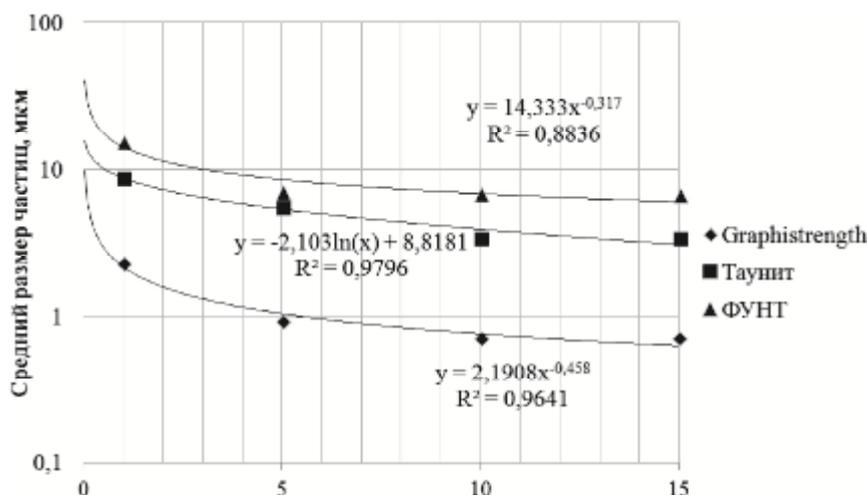


Рис. 2. Зависимости изменения среднего размера частиц МУНТ от времени диспергации в спирте

Из данных табл. 3.2. видно, что лучший результат достигается при 5 минутной диспергации МУНТ «Graphistrength», так как при этом размер частиц минимальный – 0,715 мкм. Для МУНТ «Таунит» оптимальное время диспергации 10 минут, при котором средний размер частиц равен 10,8 мкм. Распределение частиц по размерам исходных и обработанных ультразвуком в течение оптимального времени МУНТ приведены на диаграммах 3-6.

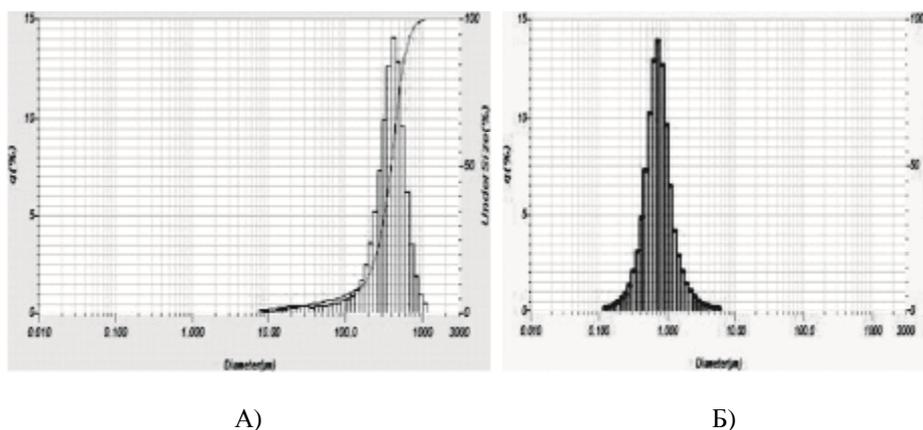


Рис. 3. Распределение частиц по размерам исходных (А) и диспергированных в течение 5 минут в воде (Б) МУНТ «Graphistrength»

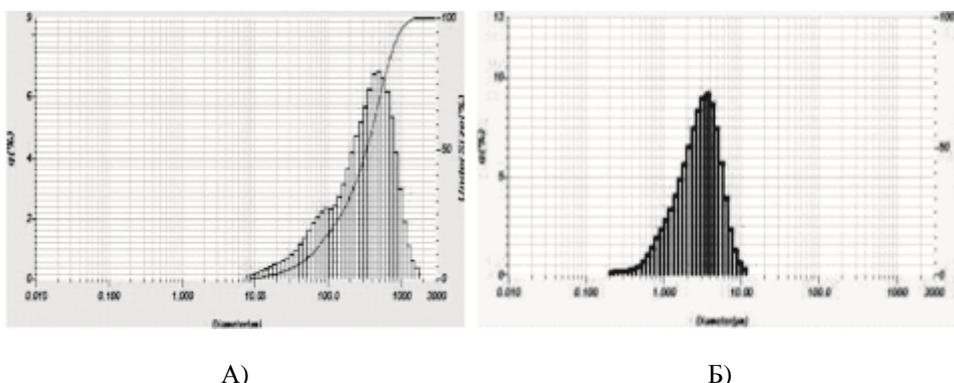


Рис. 4. Распределение частиц по размерам исходных (А) и диспергированных в течение 5 минут в спирте (Б) МУНТ «Таунит»

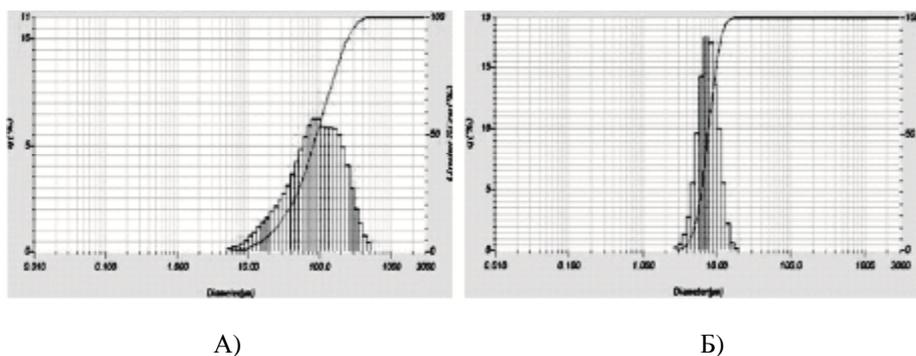


Рис. 5. Распределение частиц по размерам исходных (А) и диспергированных (Б) в течение 5 минут в спирте МУНТ «ФУНТ»

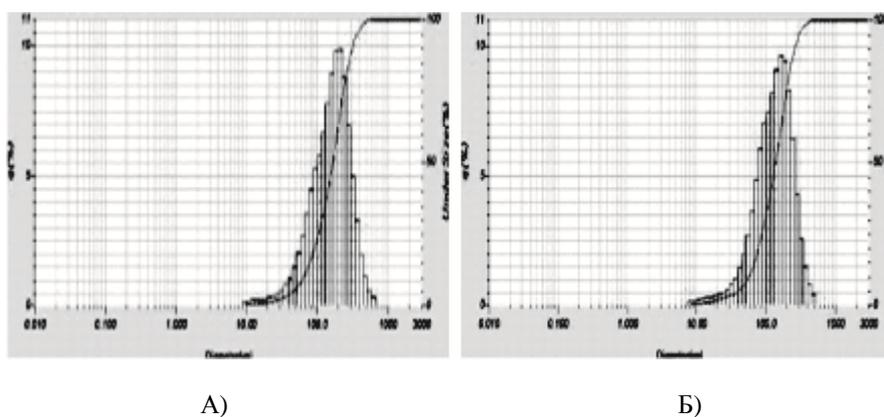


Рис. 6. Распределение частиц по размерам исходных (А) и диспергированных (Б) в течение 5 минут в спирте добавки СП-1

На основе диаграмм распределения частиц по размерам различных МУНТ позволило сформировать табл. 4 и 5, отражающее изменение доли части различного размера.

Таблица 4

Диапазон размеров частиц МУНТ до и после ультразвуковой обработки

Диапазон размеров	Тип МУНТ					
	Graphistrength		Таунит		ФУНТ	
	Доля частиц, %					
	До обработки	После обработки	До обработки	После обработки	До обработки	После обработки
0-100 нм	0	0	0	0	0	0
100-1000 нм	0	75,5	0	8,75	0	0
1-10 мкм	0,2	24,5	0,4	90,75	0,4	81
10-100 мкм	8,5	0	17	0,5	17	19
100-1000 мкм	90,8	0	76,2	0	76,2	0
1-3 мм	0,5	0	6,4	0	6,4	0

Таблица 5

Результаты испытания по определению среднего размера частиц

Показатели	Средний размер частиц, мкм		
	Graphistrength	ТАУНИТ	ФУНТ
Необработанные нанотрубки	390,9	332,25	90,55
Взвесь нанотрубок в спирте после ультразвуковой диспергации	0,712	3,64	7,00
Смешанные с помощью ультразвука МУНТ с СП-1	101,77	132,15	99,87
Добавка СП-1	167,54		

Как видно из табл. 5, средний размер исходных МУНТ «Graphistrength» на 18 % больше среднего размера частиц МУНТ «ТАУНИТ». Однако, в течение пятиминутной обработки МУНТ «Graphistrength» ультразвуком средний размер их частиц уменьшается с 390,9 мкм до 0,7 мкм (примерно в 560 раз). Средний размер частиц МУНТ «ТАУНИТ» после УЗД снижается с 332,25 мкм до 3,64 мкм (примерно в 90 раз). Средний размер частиц «ФУНТ» после УЗД снижается с 90,55 мкм до 7,62 мкм (примерно в 12 раз).

Совместная ультразвуковая диспергация добавки СП-1 и МУНТ приводит к получению комплексной добавки со средним размером частиц: 101,77 мкм для «Graphistrength»; 132,35 мкм для «ТАУНИТ»; 99,87 мкм для «ФУНТ».

Следовательно, можно однозначно утверждать, что ультразвуковая обработка спиртовой суспензии МУНТ позволяют эффективно диспергировать исходные глобулы из слипшихся ФУНТ. При этом средние размеры частиц МУНТ, полученных до и после ультразвуковой обработки, значительно меньше по сравнению с производственными аналогами. Следствием такой обработки является повышение поверхностной энергии наночастиц, способствующее увеличению «центров» или «ядер» кристаллообразования при твердении цементного камня или бетона, в состав которых будет вводиться премикс в виде наномодифицированной добавки.

### **Заключение**

Разработан эффективный способ ультразвуковой диспергации функционализированных МУНТ в среде изопропилового спирта, приводящий к уменьшению среднего размера глобул МУНТ различных производителей от 12 до 558 раз – с 90-391 мкм до 7-0,7 мкм.

### **Список библиографических ссылок**

1. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи // пер. с англ. – М.: Изд. дом «Вильямс», 2004. – 240 с.
2. Королев Е.В. Нанотехнологии в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // Строительные материалы, 2014, № 11. – С. 47-79.
3. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении: монография. – Ижевск: Изд-во ИжГТУ им. М.Т. Калашникова, 2014. – 196 с.
4. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал, 2009, № 6 (8). – С. 25-33.
5. Raki L., Beaudoin J.J., Alizadeh R., Makar J.M., Sato T. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology // Materials, 2010, Vol. 3. – P. 918-942.
6. Konsta-Gdoutos M.S. et al. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials // Cement and Concrete Research, 2010, № 40. – P. 1052-1059.
7. Collins F., Lambert J., Duan W.H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures // Cement and Concrete Composites, 2012, Vol. 34, № 2. – P. 201-207.
8. Хузин А.Ф., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З., Габидуллина А.Н., Стоянов О.В. Модификация цементных композитов углеродными нанотрубками // Вестник КТУ, 2013, Т. 16, № 5. – С. 115-118.
9. Минько Н.И., Нарцев В.М. Методы получения и свойства нанообъектов: монография. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005. – 105 с.
10. Szabo A., Perri C., Scato A., Giordano G., Vuono D., Nagy J.B. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials // Materials, 2010, Vol. 3. – P. 3092-3140.
11. Sobolkina A., Mechtcherine V., Khavrus V., Maier D., Mende M., Ritschel M., Leonhardt A. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix // Cement and Concrete Composites, 2012, № 44. – P. 1104-1113.

12. Фаликман В.Р. Об использовании нанотехнологий и наноматериалов в строительстве. Часть 1 // Научный Интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве», 2009, № 1. – С. 24-34.
13. Luo J.L. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites // *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2009, № 206. – P. 2783-2790.
14. Cwirzen A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites // *Adv. Cem. Res.*, 2008, № 20. – P. 65-73.
15. Makar J.M., Margeson J., Luh J. Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications // *Construction Materials. In Proceedings of ConMat'05 and Mindess Symposium*, 2005. – 32 p.

**Khusin A.F.** – candidate of technical sciences, assistant

E-mail: [airat-khuzin2010@yandex.ru](mailto:airat-khuzin2010@yandex.ru)

**Rakhimov R.Z.** – doctor of technical sciences, professor

E-mail: [rakhimov@kgasu.ru](mailto:rakhimov@kgasu.ru)

**Gabidoullin M.G.** – doctor of technical sciences, professor

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

### **Dispersibility of multi-walled carbon nanotubes globules from different manufacturers**

#### **Resume**

The aim of this work was to determine the degree of influence of the modes and environments of ultrasonic treatment on dispersibility of multi-walled carbon nanotubes synthesized by different manufacturers by deposition from the vapor phase.

The average size of carbon nanotubes agglomerates from different manufacturers were determined using a laser particle analyzer HORIBA's LA-950. The principle of operation of the LA-950 is based on the static laser light scattering (ISO 13320). Ultrasonic treatment was carried out by an ultrasonic disperser USD-0,063/22 with a frequency of 22 kHz, the sound volume of 0.5 l and a displacement amplitude of 70  $\mu\text{m}$ .

In the work developed modification method of the cement composites by carbon nanotubes, consisting ultrasonic dispersion and further mixing the initial components.

It is established that joint ultrasonic dispersion of the additive SP-1 and MWCNT results in complex additive with an average particle size: 101,77  $\mu\text{m}$  for «Graphistrength»; 132,35  $\mu\text{m}$  for «TAUNIT»; 99,87  $\mu\text{m}$  for «FUNT».

**Keywords:** carbon nanotubes, globules, dispersing, plasticizer, ultrasound, particle size distribution.

#### **Reference list**

1. Ratner M., Ratner D., *Nanotechnology: a simple explanation of the next brilliant idea* // per. s angl. – M.: Izd. dom «Williams», 2004. – 240 p.
2. Korolev E.V. *Nanotechnology in construction materials science. Analysis of the status and achievements. Ways of development* // *Stroitelnye materialy*, 2014, № 11. – P. 47-79.
3. Yakovlev G.I., Pervushin G.N. *Nanostructuring of composites in building materials science: monograph.* – Izhevsk: Publishing house of IzhGTU M.T. Kalashnikov, 2014. – 196 p.
4. Ponomarev A. N. *High-quality concretes. Analysis of possibilities and practices in the use of nanotechnology methods* // *Inzhenerno-stroitel'nyj zhurnal*, 2009, № 6 (8). – P. 25-33.
5. Raki L., Beaudoin J.J., Alizadeh R., Makar J.M., Sato T. *Cement and concrete nanoscience and nanotechnology* // *Materials*, 2010, Vol. 3. – P. 918-942.
6. Konsta-Gdoutos M.S. et al. *Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials* // *Cement and Concrete Research*, 2010, № 40. – P. 1052-1059.

7. Collins F., Lambert J., Duan W.H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures // *Cement and Concrete Composites*, 2012, Vol. 34, № 2. – P. 201-207.
8. Husin A.F., Gabidullin M.G., Rakhimov R.Z., Gabidullina A.N., Stoyanov O.V. Modification of cement composites with carbon nanotubes // *Vestnik KTU*, 2013, Vol. 16, № 5. – P. 115-118.
9. Minko N.I., Narcev V.M. Methods of preparation and properties of nano-objects: monograph. – Belgorod: Publishing house BGTU im. V.G. Shuhova, 2005. – 105 p.
10. Szabo A., Perri C., Scato A., Giordano G., Vuono D., Nagy J.B. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials // *Materials*, 2010, Vol. 3. – P. 3092-3140.
11. Sobolkina A., Mechtcherine V., Khavrus V., Maier D., Mende M., Ritschel M., Leonhardt A. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix // *Cement and Concrete Composites*, 2012, № 44. – P. 1104-1113.
12. Falikman V.R. On the use of nanotechnology and nanomaterials in construction. Part 1 // *Scientific Internet-journal «Nanotehnologii v stroitel'stve»*, 2009, № 1. – P. 24-34.
13. Luo J.L. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites // *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2009, № 206. – P. 2783-2790.
14. Cwirzen A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites // *Adv. Cem. Res.*, 2008, № 20. – P. 65-73.
15. Makar J.M., Margeson J., Luh J. Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications // *Construction Materials*. In *Proceedings of ConMat'05 and Mindess Symposium*, 2005. – 32 p.