

Ю.І. Семенцов¹, Є.О. Ковальська¹, М.Т. Картель¹, О.Ю. Чуніхін²

ДЕАГЛОМЕРАЦІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ МЕЛАМІНОФОРМАЛЬДЕГІДНОГО, НАФТАЛІНОФОРМАЛЬДЕГІДНОГО, ЛІГНОСУЛЬФОНАТНОГО ПЛАСТИФІКАТОРІВ

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: ysementsov@ukr.net

² Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна Національної академії наук України
вул. Леонтовича, 9, Київ, 01601, Україна

Досліджено деагломерацію багатошарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) у водних розчинах меламіноформальдегідного, нафталіноформальдегідного, лігносульфонатного пластифікаторів, що використовуються в будівельних сумішах, та одержано їхні дисперсії різної стабільності. Показано вплив вмісту твердої фази ВНТ на агрегативну стійкість водних суспензій пластифікатор-ВНТ. Стабільними у часі є суспензії на основі розчину меламіноформальдегіду зі вмістом ВНТ 1.0 мас. % та практично стабільні – на основі розчину нафталіноформальдегіду при введенні 0.5 та 1.0 мас. % ВНТ. Виявлено укрупнення частинок лігносульфонатного пластифікатора зі збільшенням вмісту нанотрубок, присутність яких у кількості 0.5–1.5 мас. % дестабілізує вихідний розчин. З'ясовано, що коефіцієнт полідисперсності для систем пластифікатор-ВНТ помітно відрізняється від величини, за якої суспензію вважають монодисперсною.

Ключові слова: багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ), агломерати ВНТ, стабільні дисперсії ВНТ, поверхнево активні речовини (ПАВ), пластифікатори

ВСТУП

На сьогодні та з перспективою у найближче майбутнє основним конструкційним будівельним матеріалом залишається бетон. Це штучна система суміші в'язучого (цемент), заповнювачів (пісок, шлаки, зола, цеоліти тощо), води і, при потребі, спеціальних домішок, яка характеризується складністю структури, має відносно низьку вартість, незначну енергоємність, доступну сировинну базу та може бути використана у різноманітних експлуатаційних умовах. Вивчення бетону відображено в багатьох працях, які присвячені хімії цементу, інформують про формування клінкеру та хімічні аспекти гідратації, а також технології бетону, де детально вивчаються практичні особливості його виробництва та фізико-хімічні властивості [1–3].

Для здійснення спрямованого структуроутворення будівельних композитів пропонується введення нанорозмірних наповнювачів [4] та, зокрема, вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [5–7]. Їх можна використовувати не лише як центри кристалізації, а й як об'єкти, що змінюють напрямок та регулюють швидкість

фізико-хімічних процесів у матеріалах, що тверднуть. Присутність нанорозмірних наповнювачів сприяє утворенню водонепроникних, морозостійких та вогнетривких характеристик бетону, а використання ВНТ надає ще й радіопоглинаючої здатності [8]. Необхідність вирішення проблеми постійно зростаючого «електромагнітного смогу», який при взаємодії з електромагнітним полем людини частково пригнічує його і, як наслідок, призводить до порушень функцій організму та виникненню тяжких захворювань [9–11], вимагає розробки високоефективних, технологічних, зручних в експлуатації екрануючих і радіопоглинаючих матеріалів [12]. Для прикладу, звичайний бетон, провідність якого залежить від вмісту вологи (для сухого, значення провідності $\sim 10^{-8}$ См/м, а для вологого $\sim 10^{-3}$ См/м), використовують не лише як конструкційний, а й як діелектричний та електропровідний матеріал. До того ж додавання ВНТ у бетонну суміш приводить до армування цементного каменю, перетворюючи його у високоміцний композиційний матеріал [13]. В ряді робіт [14, 15] розглянуто

модифікування цементних композицій наночастинками, зокрема, показано зростання міцності на стискання фібробетону на 50 % при вмісті нанотрубок 0.002 мас. % [16].

Необхідною умовою ефективної дії ВНТ є досягнення їхнього рівномірного розподілу в матриці [17], адже схильність нанотрубок до агрегування перешкоджає досягненню високих ступенів диспергування. Тому змішування, додавання поверхнево-активних речовин (ПАР), а також модифікування нанотрубок дають можливість гомогенізувати наповнювач та, як наслідок, покращити властивості цементної структури.

Відомо [18], що введення ПАР покращує властивості композиту. Результат взаємодії ВНТ з поверхнево-активними речовинами

залежить від природи останніх (рис. 1) та природи середовища. Вважається, що присутність саме іонних ПАР [19] стабілізує водні дисперсії ВНТ (наприклад, 0.3 мас. % ПАР і 0.02 мас. % ВНТ), а їх відсутність приводить до швидкого осідання нанотрубок [20]. Показано [21], що структура ПАР впливає на діаметр диспергованих агрегатів ВНТ. Одержання стабільних суспензій на основі ВНТ реалізується за рахунок спорідненості структур нанотрубок і сополімерів, як, наприклад, у роботі [22] (1 мас. % ВНТ у розчині етанолу з додаванням 20 мас. % неіонного ПАР). Необхідною умовою ефективної дії ПАР вважається механічна дія, яка забезпечує перший акт відшарування ВНТ одна від одної [23].

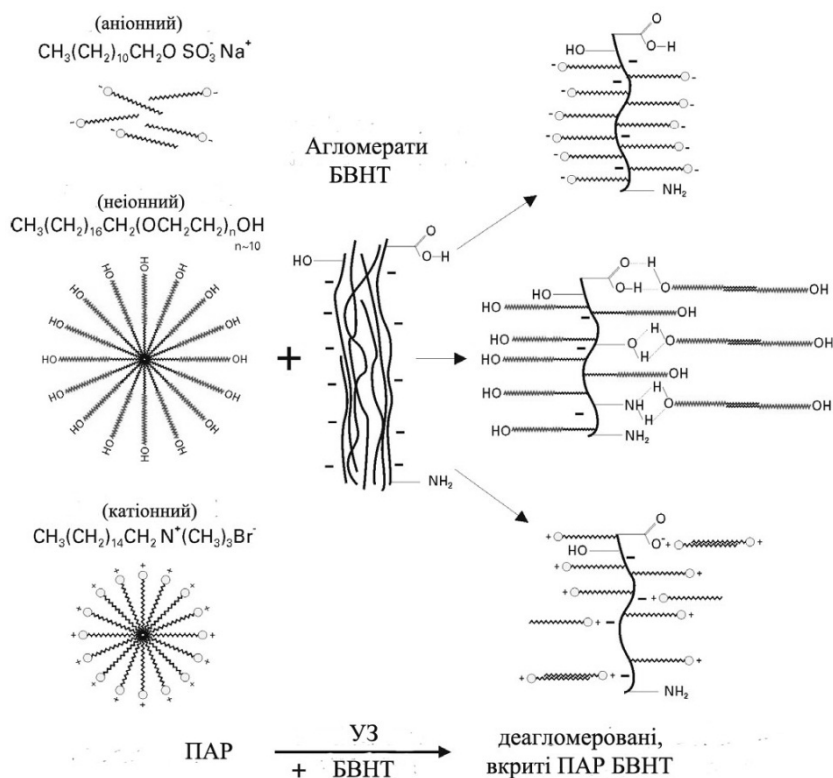


Рис. 1. Схематичне зображення можливих взаємодій багатотрубок ВНТ (БВНТ) з ПАР різної природи під час обробки ультразвуком [18]

Пластифікуючі добавки (пластифікатори), які є іонними ПАР, використовують у технології бетонних та залізобетонних конструкцій [24]. Їхнє застосування дозволяє істотно полегшити формування виробів або, при збереженні незмінної рухливості суміші,

знизити вміст води і за рахунок цього зменшити поруватість, підвищити щільність, міцність і деякі інші характеристики бетону. Це, відповідно, збільшує строк експлуатації виробів та дозволяє суттєво знизити рівень витрат на одиницю продукції. Вибір добавок

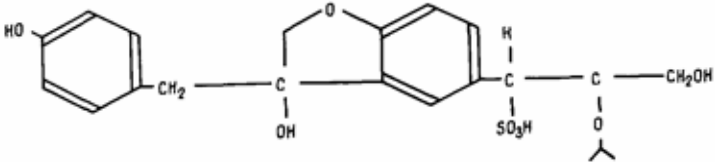
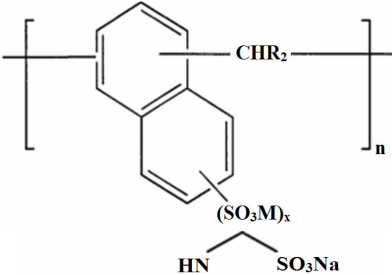
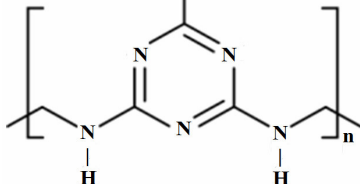
для бетонів або їх розчинів здійснюють у відповідності до призначення. Відомо три групи таких речовин [25], які:

- регулюють властивості готових до вживання бетонних та розчинених сумішей (пластифікуючі – водоредукуючі, стабілізуючі, регулюючі рухливість, пороутворюючі);
- контролюють кінетику затвердіння, процеси усадки і розширення, підвищують міцність, захисні властивості по відношенню до сталеві арматури, морозо- та корозійну стійкості;
- надають бетонам та розчинам морозостійких, гідрофобізуючих та біоцидних

властивостей, а також підвищують стійкість до засолення.

Ґрунтуючись на результатах [26–28] та попередніх дослідженнях були обрані добавки пластифікуючого принципу дії, що відносять до суперпластифікаторів (табл. 1): лігносульфонатний (LS, Sika-Plast 520), нафталіноформальдегідний (NF, ПОЛІПЛАСТ СП-1) та мелаїноформальдегідний (MF, Muraplast FK 98). Такий вибір обумовлений найбільш дослідженим та ефективним застосуванням їх у цементних матеріалах: розчинах і бетонах.

Таблиця 1. Суперпластифікатори електростатичної дії

Назва, склад	Структурна формула
лігносульфонатний (ЛСТ) лігносульфонати очищені	
нафталінформальдегідний (НФ), сульфовані нафталінформальдегідні поліконденсати	
мелаїноформальдегідний (МФ), сульфовані мелаїноформальдегідні поліконденсати	

Механізм дії пластифікаторів [29] схематично представлений на рис. 2. Молекули пластифікатора адсорбуються на поверхні частинок цементу та сформованих новоутворень. При цьому створюється найтонший моно- або бімолекулярний шар, який зменшує міжфазну енергію зчеплення та полегшує дезагрегацію частинок.

Паралельно з цим звільняється іммобілізована вода, яка відіграє роль пластифікуючого мастила. Крім того, адсорбований шар «розгладжує» мікросорсткість частинок,

зменшуючи тим самим коефіцієнт тертя між ними. Створення однойменного електричного заряду на поверхні частинок твердої фази виключає можливість їх зчеплення за рахунок електростатичних сил і тим самим знижує в'язкість суспензії. У процесі гідратації поступово припиняється відштовхувальна дія однойменного електричного заряду і будівельний розчин втрачає свою рухливість.

Таким чином, ґрунтуючись на необхідності досягнення рівномірного розподілу частинок, високого ступеня диспергування та стабілізації

суспензій на основі багатошарових ВНТ, нами досліджено їхню деагломерацію у водних розчинах різних пластифікаторів. Це має дозволити створити наномодифікований бетон з покращеними властивостями.

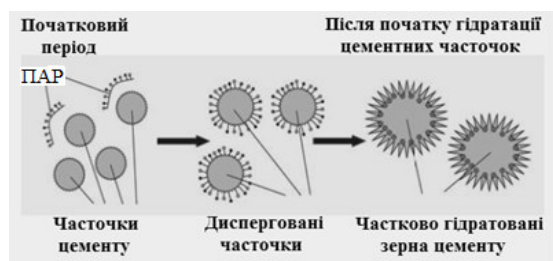


Рис. 2. Механізм дії традиційних пластифікаторів [29]

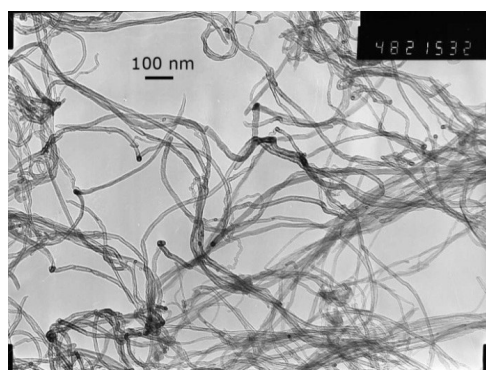
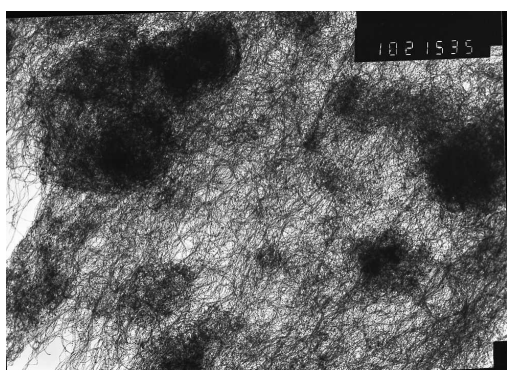


Рис. 3. ТЕМ-зображення агломератів БВНТ, одержаних каталітичним CVD-синтезом

Готували системи – вихідні водні дисперсії пластифікаторів концентрацією 4 мас. %, та з ВНТ, в кількості: 0, 0.5, 1.0 та 1.5 мас. %:

– NF-ВНТ – розчин нафталінформальдегідного пластифікатора, відповідно шифри дисперсій наступні: NF-0, NF-0.5, NF-1, NF-1.5;

– MF-ВНТ – розчин меламіноформальдегідного пластифікатора, відповідно шифри дисперсій наступні: MF-0, MF-0.5, MF-1, MF-1.5;

– LS-ВНТ – розчин лігносульфонатного пластифікатора, відповідно шифри дисперсій наступні: LS-0, LS-0.5, LS-1, LS-1.5.

Зважування компонентів проводили на електронних вагах AS 220/C (RADWAG, Польща, ГОСТ 24104-88) з точністю до 0.5 мг. Обробку приготовлених суспензій ВНТ здійснювали у ротаційному гомогенізаторі – гідродинамічний агрегат-гомогенізатор (ГАГ) [33], який забезпечував одночасну дію

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Для приготування суспензій «пластифікатор-ВНТ» використовували багатошарові ВНТ [30], синтезовані методом каталітичного CVD-синтезу [31, 32] із застосуванням трикомпонентних залізовмісних каталізаторів [31]. На рис. 3 представлені ТЕМ-зображення (трансмійний електронний мікроскоп JEM-100СХП, прискорююча напруга – 100 кВ, роздільна здатність досягає 2.04 Å). Розмір агломератів таких ВНТ складає 20–500 мкм, зовнішній діаметр ВНТ – 10–40 нм, чистота очищених від мінеральних домішок ВНТ [30, 31] складає близько 99 %, питома поверхня становить 200–400 м²/г та насипна густина – 20–40 г/дм³.

деформації зсуву та кавітаційне перемішування. Прилад розроблений кафедрою прикладної гідроаеромеханіки Сумського державного університету; характеризується низьким рівнем енерговитрат, високою якістю виробленої продукції, найменшими габаритними розмірами та високим рівнем надійності (рис. 4).

Канали ротора нахилені відносно каналів статора на 15°, що є особливістю конструкції робочих органів ГАГ. Нахил каналу значно впливає на робочий процес агрегату, роблячи неможливим прямотоки рідини зі всмоктувального до напірного патрубку.

Суспензію пластифікатор-ВНТ, що досліджували, в кількості 1 мл у циліндричній скляній кюветі діаметром 10 мм розміщували в термостатну комірку лазерного кореляційного спектрометра. Реєстрацію та статистичну обробку лазерного випромінювання проводили впродовж 300–400 с. Автокореляційну функцію

обробляли за допомогою програми PCS-Size mode v 1.61 [36]. В результаті отримували функції розподілу частинок за розмірами.

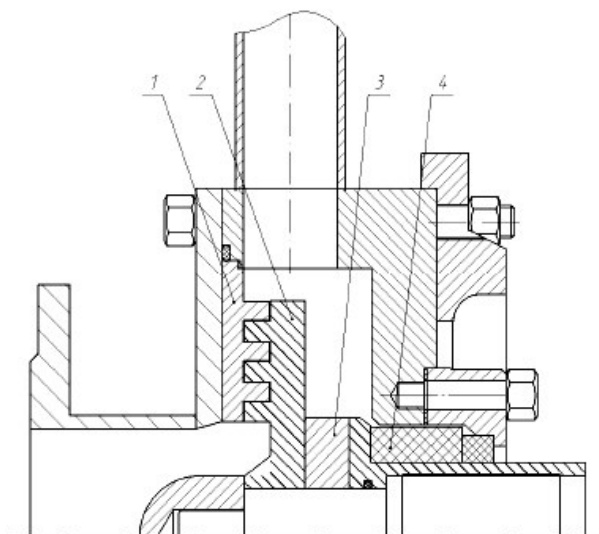


Рис. 4. Проточна частина гідродинамічного агрегата-гомогенізатора (ГАГ) [34]: 1 – статор; 2 – ротор; 3 – шайба регулювання зазору між статорним і роторним дисками; 4 – торцеве ущільнення

Залежності реєструвалися в так званому мономодальному режимі по кілька разів після періодичного струшування кювети. В рамках даної методики вважається, що в такому режимі дисперсія є стабільною, за умови, коли максимум розподілу не зміщується за рахунок струшування та умовно стабільна – у випадку, коли максимум флукутує біля деякого середнього положення. Якщо максимум розподілу зміщується в один бік, дисперсія вважається нестабільною. Коефіцієнт полідисперсності, що одержується, відбиває середнє статистичне відхилення розмірів частинок від ідеальної сфери відповідного розміру, оскільки в цьому методі частинки моделюються сферою. Для нестабільних систем результати вважаються лише якісними, в зв'язку з великою похибкою, яка може складати кілька десятків відсотків. Програмне забезпечення [36] у відповідному режимі CONTIN (полімодальному наближенні) також дозволяє визначати розподіл частинок за об'ємами (у випадку сталої густини за масами) та за кількістю частинок певних розмірів, знов таки в наближенні сферичної форми частинок.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Колоїдно-хімічні властивості дисперсних систем суттєво залежать від розміру частинок, але для багатьох технологічних процесів, пов'язаних з формуванням однорідної просторової структури з первинних частинок, важливу роль також відіграє полідисперсність порошків. Дисперсні системи, в тому числі й вуглецеві, рідко бувають монодисперсними, оскільки часто містять частинки різної форми та розміру. Актуальною проблемою, окрім стабілізації дисперсій ВНТ, є пошук умов одержання дисперсних систем з високим ступенем однорідності частинок за їх формою та розміром (з малою полідисперсністю).

На рис. 5, як приклад, наведені дані розподілу частинок за розмірами в системах MF – ВНТ, з різним вмістом ВНТ. Для інших двох систем вигляд залежностей подібний.

Таким чином (рис. 5), в рамках прийнятих наближень системи MF-0 – нестабільна, MF-0.5 і MF-1.5 – умовно стабільні, MF-1 – стабільна.

MF-0: Середній розмір частинок близько 870 нм. Містить дві фракції. Перша фракція – від 20 до 200 нм, кількість частинок 99.9 %, маса – 0.1 %, найбільш ймовірний розмір – 64 нм. Друга фракція – від 300 до 50000 нм, кількість частинок – 0.1 %, маса – 99.9 %. Найбільш ймовірний розмір частинок – 18 100 нм. Висока полідисперсність: $PI = 1$.

MF-0.5: Середній розмір часток близько 360 нм. Містить дві фракції. Перша фракція – від 30 до 250 нм, кількість частинок 92.5 %, маса – 6.9 %, найбільш ймовірний розмір часток – 99 нм. Друга фракція – від 250 до 3000 нм, кількість частинок – 7.5 %, маса – 93.1 %. Найбільш ймовірний розмір – 553 нм. Середня полідисперсність: $PI = 0.37$.

Залежність середнього розміру частинок, коефіцієнта полідисперсності та деяких інших характеристик дисперсій пластифікатор/ВНТ від концентрації дисперсної фази для всіх розглянутих систем наведені на рис. 6, табл. 2 і табл. 3.

Під час внесення ВНТ у водну дисперсію пластифікатора та дослідження їх дисперсності відбуваються два процеси: перший – диспергування, тобто руйнування агрегатів частинок нанотрубок, які є у порошку на повітрі, та другий – повторна агрегація частинок під час седиментації агрегативно нестійких суспензій. Інтенсивність обох

процесів залежить від об'ємного вмісту твердої фази у системі. Тому у роботі проаналізовано вплив концентрації дисперсної фази на розміри

частинок агрегатів (рис. 6) та коефіцієнт полідисперсності (табл. 2) водних суспензій пластифікатор-ВНТ.

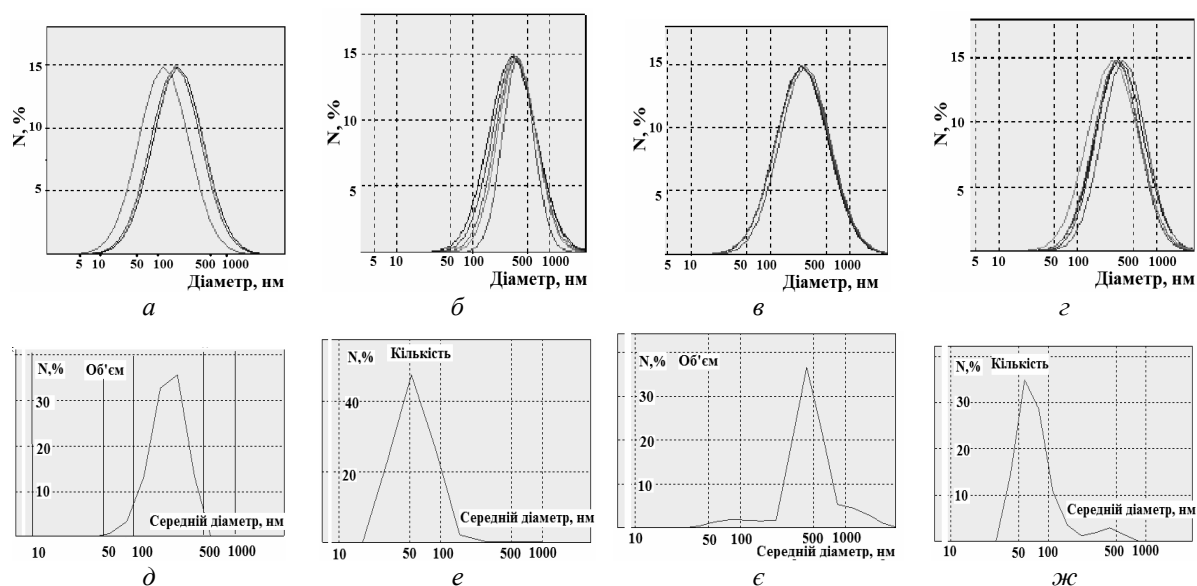


Рис. 5. Розподіл частинок за розмірами в системах MF–ВНТ, з різним вмістом ВНТ: *а, д, е* – MF-0, *б, є, ж* – MF-0.5, *в* – MF-1, *г* – MF-1.5; *а–г* – мономодальний режим – залежність розподілу часток за розміром; *д–ж* – полімодальний режим – розподіл ефективного об'єму (*д, є*) та кількості частинок (*е, ж*) від їхнього середнього діаметра

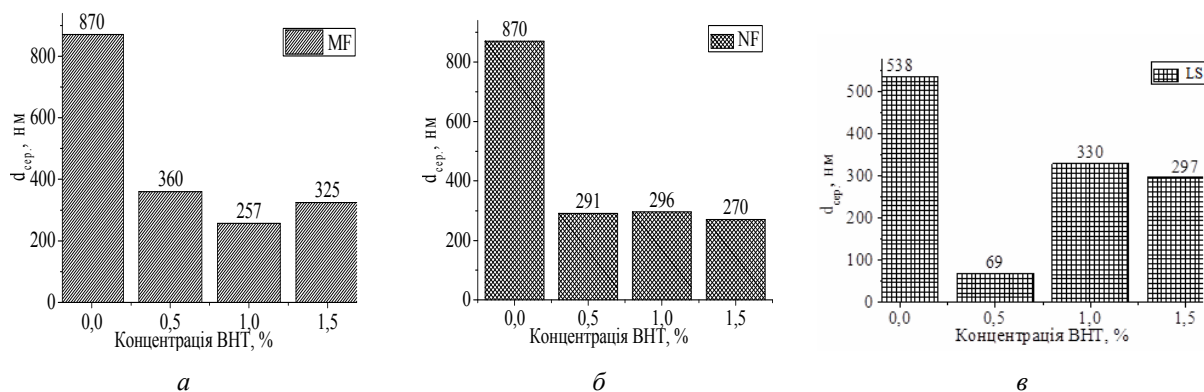


Рис. 6. Залежність розміру частинок пластифікатора від концентрації дисперсної фази у системі пластифікатор-ВНТ: *а* – MF, *б* – NF, *в* – LS

Таблиця 2. Залежність коефіцієнта полідисперсності (PI) від концентрації твердої фази

Дисперсія	PI	Дисперсія	PI	Дисперсія	PI
MF-0	1	NF-0	0.925	LS-0	0.96
MF-0.5	0.37	NF-0.5	0.57	LS-0.5	0.43
MF-1.0	0.58	NF-1.0	0.44	LS-1.0	0.38
MF-1.5	0.46	NF-1.5	0.55	LS-1.5	0.41

З рис. 6 бачимо, що середній діаметр частинок водних розчинів мелаїно- та нафталіноформальдегідних пластифікаторів у відсутності ВНТ однаковий (870 нм), в той час як лігносульфонатний пластифікатор містить частинки розміром 538 нм. Це пов'язано із різною хімічною природою таких систем. Після введення 0.5 мас. % ВНТ середні розміри частинок вже агрегатів пластифікатор-ВНТ зменшуються у 2.5–3 рази (для MF-0.5 – 360 нм та NF-0.5 – 291 нм) та майже у 8 разів для LS-0.5 – 69 нм. При вмісті 1.0 та 1.5 мас. % ВНТ у розчинах мелаїно- та нафталіноформальдегідних пластифікаторів картина розмірів частинок відносно стабільна (MF-1 – 257 нм, MF-1.5 – 325 нм; NF-1 – 296 нм, NF-1.5 – 270 нм), різкі перепади відсутні. Цього не можна сказати про систему з лігносульфонатним пластифікатором, оскільки збільшення кількості ВНТ до 1.0 мас. % приводить до зростання розмірів частинок агрегатів майже у 5 разів.

Аналіз наведеної інформації показує, що зростання вмісту твердої фази у суспензіях пластифікатор-ВНТ обумовлює немонотонну зміну розміру їхніх агрегатів. Причому для системи MF-ВНТ найменшого розміру агрегатів досягається за концентрації 1.0 мас. %, для NF-ВНТ – 1.5 мас. %, а для NS-ВНТ – 0.5 мас. %. Проте достатньою кількістю ВНТ можна вважати 0.5 мас. %. Це пов'язано із загальною тенденцією редиспергування агрегатів нанотрубок із збільшенням їхньої концентрації, тобто повторна агрегація частинок, яка приводить до укрупнення фракцій усіх досліджуваних систем.

Щодо коефіцієнта полідисперсності, то передбачити його однозначну залежність від вмісту твердої фази важко, оскільки на обох стадіях збільшення концентрації частинок (від 0.5 до 1.5 мас. %) сприяє однаково зменшенню (в ~2 рази) коефіцієнту полідисперсності усіх систем. Це також може свідчити про зростання ступеня однорідності частинок. Однозначно можна лише стверджувати про значну полідисперсність систем пластифікатор-ВНТ, оскільки коефіцієнт полідисперсності помітно відрізняється від величини, за якої суспензію вважають монодисперсною.

Аналізуючи одержані результати (табл. 3), спостерігаємо деякі зміни у розмірах частинок досліджуваних суспензій після введення у водні розчини пластифікаторів ВНТ. Додавання

до розчину MF-0 вуглецевих нанотрубок (рис. 5 б, 6 а) у кількості 0.5 мас. % приводить до найпомітніших змін розмірів частинок, у порівнянні з іншими досліджуваними системами. У розчині присутні дві фракції: 30–250 та 250–3000 нм, розміри яких не дуже відрізняються від тих, що є у системі вихідного пластифікатора MF, проте кількість частинок основної фракції зменшується на 7.4 % і становить 92.5 %.

Відповідно, кількість частинок фракції з більшими розмірами зростає на той же відсоток і становить 7.5 %. Введення 1 та 1.5 мас. % ВНТ приводить досліджувані системи у початковий стан, тобто у відсутності ВНТ. А саме: присутні дві фракції, розміри частинок яких становлять 20–300 і 300–3000 нм (для MF-1) та 14–200 і 200–3000 нм (для MF-1.5). Кількості частинок у фракціях для обох зразків такі ж як у системі MF-0 – 99.9 та 0.1 %, відповідно. Стабільною у часі виявилася суспензія із вмістом ВНТ 1 мас. % (MF-1); у присутності 0.5 та 1.5 мас. % ВНТ ефект стабілізації відсутній.

При введенні ВНТ у водний розчин нафталіноформальдегідного пластифікатора (NF-0) у кількостях 0.5–1.5 мас. % суттєвих змін не спостерігається (табл. 3, рис. 6 б). У всіх системах присутні дві фракції з розмірами: 4–150 і 150–5000 нм (для NF-0), 10–150 і 150–4000 нм (для NF-0.5), 14–200 і 200–3000 нм (для NF-1) та 16–200 і 200–2300 нм (для NF-1.5); кількість частинок, що входять до цих фракцій з меншими розмірами становить 99.9 %, відповідно, 0.1 % припадає на частинки більш крупної фракції. Варто відмітити, що введення саме 0.5 та 1 мас. % ВНТ у розчин нафталіноформальдегіду дозволяє отримувати практично стабільні суспензії пластифікатор-ВНТ.

Дещо інша картина прослідковується після обробки суспензій нанотрубок у розчині лігносульфонатного пластифікатора (табл. 3, рис. 6 в). Про це свідчить помітне зменшення вихідних розмірів частинок пластифікатора у присутності 0.5 мас. % ВНТ та формування двох фракцій. Як бачимо, у вихідному LS-0 є лише одна фракція розміром 140–2000 нм у 100 % кількості; така система – стабільна у часі. При концентрації 1 та 1.5 мас. % ВНТ величини частинок залишаються стабільними, але спостерігається зникнення частинок розміром до 10 нм (для LS-0.5), до 27 нм (для LS-1) та до 40 нм (для LS-1.5). Так, можна говорити про

деяке монотонне укрупнення частинок агрегатів пластифікатора з ВНТ із збільшенням вмісту нанотрубок. Присутність ВНТ за будь-

яких умов у розчині LS порушує його вихідну стабільність.

Таблиця 3. Характеристика дисперсій пластифікатор/ВНТ

Дисперсія	$d_{\text{сер.}}$, нм	Кількість фракцій, од.	Розміри фракцій, нм	Кількість частинок, %	Стабільність суспензії
Мелаїноформальдегідний пластифікатор					
MF-0	870	2	20–200 300–5·10 ⁴	99.9 0.1	нестабільна
MF-0.5	360	2	30–250 250–3·10 ³	92.5 7.5	умовно стабільна
MF-1	257	2	20–300 300–2.5·10 ³	99.9 0.1	стабільна
MF-1.5	325	2	14–200 200–3·10 ³	99.9 0.1	умовно стабільна
Нафталіноформальдегідний пластифікатор					
NF-0	870	2	4–150 150–5·10 ³	99.9 0.1	нестабільна
NF-0.5	291	2	10–150 150–4·10 ³	99.9 0.1	практично стабільна
NF-1	296	2	14–200 200–3·10 ³	99.9 0.1	практично стабільна
NF-1.5	270	2	16–200 200–2.3·10 ³	99.9 0.1	дещо нестабільна
Лігносульфонатний пластифікатор					
LS-0	538	1	140–2·10 ³	100	практично стабільна
LS-0.5	69	2	10–150 150–4·10 ³	99.9 0.1	дещо нестабільна
LS-1	330	2	27–200 200–2.5·10 ³	98.8 1.2	дещо нестабільна
LS-1.5	297	2	40–200 200–2.3·10 ³	99.9 0.1	дещо нестабільна

ВИСНОВКИ

Одержані суспензії вуглецевих нанотрубок у водних розчинах мелаїноформальдегідного, нафталіноформальдегідного та лігносульфонатного пластифікаторів шляхом їхньої обробки в гідродинамічному агрегаті–гомогенізаторі, де реалізується одночасна дія деформації зсуву та кавітаційного перемішування.

Вивчено вплив вмісту твердої фази ВНТ на агрегативну стійкість водних суспензій пластифікатор-ВНТ. Показано незначні зміни розмірів частинок у всіх системах та зниження вмісту основної фракції до 92.5 % при концентрації 0.5 мас. % ВНТ у розчині MF.

Одержано стабільну у часі суспензію пластифікатор-ВНТ на основі розчину мелаїноформальдегідного із вмістом ВНТ 1 мас. % та умовно стабільні – на основі розчину нафталіноформальдегідного при введенні 0.5 та 1 мас. % нанотрубок. Виявлено укрупнення частинок лігносульфонатного пластифікатора із збільшенням вмісту нанотрубок, присутність яких у кількості 0.5–1.5 мас. % дестабілізує вихідний розчин.

З'ясовано, що коефіцієнт полідисперсності для систем пластифікатор-ВНТ помітно відрізняється від величини, за якої суспензію вважають монодисперсною.

Деагломерация углеродных нанотрубок в водных растворах меламинаформальдегидного, нафталиноформальдегидного, лигносульфонатного пластификаторов

Ю.И. Семенцов, Е.А. Ковальская, Н.Т. Картель, А.Ю. Чунихин

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, ysementsov@ukr.net*

*Институт биохимии им. А.В. Палладина Национальной академии наук Украины
ул. Леонтовича, 9, Киев, 01601, Украина*

Исследована деагломерация многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) в водных растворах меламинаформальдегидного, нафталиноформальдегидного, лигносульфонатного пластификаторов, используемых в строительных смесях, и получены их дисперсии различной стабильности. Показано влияние содержания твердой фазы УНТ на агрегативную устойчивость водных суспензий пластификатор-УНТ. Стабильными во времени являются суспензии на основе раствора меламинаформальдегида с содержанием УНТ 1 масс. %, и практически стабильны - на основе раствора нафталиноформальдегида при введении 0.5 и 1 масс. % УНТ. Выявлено укрупнение частиц лигносульфонатного пластификатора с увеличением содержания УНТ, присутствие которых в количестве 0.5–1.5 масс. % дестабилизирует исходный раствор. Выяснено, что коэффициент полидисперсности для систем пластификатор-УНТ заметно отличается от величины, при которой суспензию считают монодисперсной.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), агломераты УНТ, стабильные дисперсии УНТ, поверхностноактивные вещества (ПАВ), пластификаторы

Deagglomeration of carbon nanotubes in aqueous solutions of melamineformaldehyde, naphthaleneformaldehyde, lignosulfonate plasticizers

Yu.I. Sementsov, E.O. Kovalska, N.T. Kartel, O.Yu. Chunihin

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, ysementsov@ukr.net*

*Palladin Institute of Biochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine
9 Leontovicha Str., Kyiv, 01601, Ukraine*

Carbon nanotubes (CNTs) are the best material for reinforcing matrices of different nature due to the unique high specific strength characteristics and size form factor (the ratio of length to diameter), which is $\geq 10^3$. One of the most inexpensive and productive CNT production methods is the method of catalytic chemical vapor deposition (CCVD). If the catalyst is successfully chosen, this method gives CNTs of good quality and purity (virtually no amorphous carbon). However, CNTs grow as intertwined agglomerates. Efficacy reinforcement matrix, including building materials, is determined by the degree of a homogeneous distribution of CNTs. This can be achieved of previously obtaining stable dispersion of CNTs in the liquid.

Deagglomeration has been studied of multiwall carbon nanotubes (CNT) in aqueous melamineformaldehyde, naphthaleneformaldehyde, lignosulfonate plasticizers used in buildings mixes, and their dispersions have been obtained of different stability. The influence of the solid phase of CNT on the aggregative stability of aqueous suspensions plasticizer-CNT has been shown. Suspension based on melamineformaldehyde solution with 1.0 wt. % CNT was stable in time. Suspensions based on solution of naphthaleneformaldehyde containing 0.5 and 1.0 wt. % CNT were practically stable too. It has been revealed enlargement of particles of lignosulfonate plasticizer with increasing content of CNT; their presence in an amount of 0.5-1.5 wt. % destabilize the stock solution.

It has been found that the polydispersity coefficient for systems «plasticizer-CNT» is markedly different from the value at which the suspension is considered monodisperse.

Keywords: multiwall carbon nanotubes (CNTs), the CNT agglomerates, stable dispersion of CNTs, surfactants, plasticizers

ЛІТЕРАТУРА

1. *Copeland L.E., Kantro D.L., Verbeck G.* Chemistry of hydration of Portland cement // Bulletin. Portland cement association. 5420 Old Orchard Road Skokie, Illinois. – 1960. – V. 153, N 1. – P. 429–465.
2. *Copeland L.E., Kantro D.L.* The chemistry of cements. Ed. by H.F.W. Taylor. Chapter 8 (1).– London: Academic Press, 1964.
3. *Bye G.C.* Portland cement: composition, production and properties. – London: Thomas Telford Ltd. – 2009. – 235 p.
4. *Рыжов А.С., Поцелуева Л.Н.* Наномодифицированный магнизиально-шунгитовый защитный бетон // Инженерно-строительный журнал. – 2010. – № 2. – С. 49–55.
5. *Krestinin A.V.* Problems and prospects of development of the industry of carbon nanotubes in Russia // Russian Nanotechnologies. – 2007. – V. 2, N 5–6. – P. 18–23.
6. *Korolev E.V., Bahzenov Yu.M., Beregovoi V.A.* Modifying the construction materials with carbon nanotubes and fullerenes // Building Materials. – 2006. – N 8. – P. 2–4.
7. *Хузин А.Ф., Габидуллин М.Г., Бадертдинов И.Р., Рахимов Р.З.* Комплексные добавки на основе углеродных нанотрубок для высокопрочных бетонов ускоренного твердения // Известия КГАСУ. Строительные материалы и изделия. – 2013. – № 1(23). – С. 221–226.
8. *Ferro G., Tulliani J.-M., Musso S.* Carbon nanotubes cement composites // Convegno Nazionale IGF XXI. (June 13–15, 2011, Cassino (FR), Italia). – P. 49–59.
9. *Девятков Н.Д., Голант М.В., Бецкий О.В.* Миллиметровые волны и их роль в процессах жизнедеятельности. – Москва: Радио и связь, 1991. – 198 с.
10. *Григоров Ю.Б., Пустовойт М.А., Гниденко Ю.П. и др.* Медицинские аспекты проблемы биоэнергетической информации на организм человека // Международный медицинский журнал. – 2005. – Т. 11, № 3. – С. 115–119.
11. *Ганеев А.Б., Чемерис Н.К.* Механизмы биологического действия электромагнитного излучения крайне высоких частот на клеточном уровне // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. – 2007. – № 2–4. – С. 44–61.
12. *Krause A.P.* Conductive concrete for electromagnetic shielding – method for development and evaluation. Ph.D. Thesis. (University of Nebraska, Lincoln, 2012). – 62 p.
13. *Patent RF 2281262.* Arrangement for construction materials / Krutikov V.A., Didik A.A., Yakovlev G.I., Kodolov V.I., Shuklin S.G. – Опубл. 2006.
14. *Ponomarev A.N.* High-quality concrete. Analysis of possibilities and practice of using methods of nanotechnology // J. Constr. Eng. – 2009. – V. 6. – P. 25–33.
15. *Yudovich M.E., Ponomarev A.N., Gareev S.I.* Surface-active properties of nanomodified plasticizer // Constr. mater. – 2008. – V. 3. – P. 2–3.
16. *Perfilov V.A., Alatorseva U.V., Dmitruk M.I., Zhoga I.L.* Application of modifying nanoadditives for increased strength of fiber concrete // Proceedings of the universities. Construction. – 2009. – V. 8. – P. 17–20.
17. *Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K.* Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites // Carbon. – 2006. – V. 44, N 9. – P. 1624–1652.
18. *Rausch J., Zhuang R.C., Mader E.* Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media // Composites Part A. – 2010. – V. 41. – P. 1038–1046.
19. *Vaisman L., Wagner H.D., Marom G.* The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes // Adv. Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 128–130. – P. 37–46.
20. *Kim H.-S., Park W.I., Kang M., Jin H.-J.* Multiple light scattering measurement and stability analysis of aqueous carbon nanotube dispersions // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – V. 69, N 5–6. – P. 1209–1212.
21. *Bystrzejewski M., Huczko A., Lange H.* Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions // J. Colloid Interface Sci. – 2010. – V. 345, N 2. – P. 138–142.
22. *Zhao L., Gao L.* Stability of multi-walled carbon nanotubes dispersion with copolymer in ethanol // Colloids Surf., A. – 2003. – V. 224, N 1–3. – P. 127–134.
23. *Strano M.S., Moore V.C., Miller M.K. et al.* The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes // J. Nanosci. Nanotech. – 2003. – V. 3, N 1–2. – P. 81–86.
24. *Wyrych G.* Hand book of Plasticizers. – Toronto, New York: Chem. Tec. Publishing, 2004. – 687 p.
25. *Изотов В.С., Соколова Ю.А.* Химические добавки для модификации бетона: монография. – Москва: Казанский Государственный архитектурно-строительный университет: Издательство «Палеотип», 2006. – 244 с.
26. *Ваучский М.Н.* Направленное формирование упорядоченной надмолекулярной кристаллогидратной структуры гидратированных минеральных вяжущих // Вестник гражданских инженеров. – 2005. – № 2. – С. 44–47.

27. Юдович М.Е., Пономарев А.Н. Наномодификация пластификаторов. Регулирование их свойств и прочностных характеристик литых бетонов // *Стройпрофиль*. – 2007. – № 6. – С. 49–51.
28. Чистов Ю.Д., Тарасов А.С. Элементы нанотехнологии в производстве бетонов на основе минеральных вяжущих веществ // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. – 2007. – № 3. – С. 69–71.
29. *Стройпрофиль*. – 2009. – №7 (77). – С. 13–17. <https://www.spf.ccr.ru>, <https://www.stroy-press.ru>.
30. ТУ У 24.1-03291669-009:2009 (вуглецеві нанотрубки).
31. Семенцов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П. и др. Синтез, структура, физико-химические свойства наноуглеродных материалов // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур* / под ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. – Киев: Наукова думка, 2007. – Т. 2. – С. 116–158.
32. Ковальська Є.О. Каталітичний CVD-синтез вуглецевих нанотрубок, їх модифікування та застосування: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 01.04.18 «Фізика та хімія поверхні». – Київ, 2013. – 22 с.
33. Патент № 17387 Україна, C01B11/00 D01F9/12. Спосіб одержання каталізаторів хімічного осадження вуглецевих нанотрубок з газової фази / Янченко В.В., Коваленко О.О., Семенцов Ю.І., Мележик О.В. – Опубл. 2006. – 4 с.
34. Овчаренко М.С. Вплив конструктивних та режимних параметрів на енергетичні характеристики багатфункціонального гідродинамічного агрегату–гомогенізатора: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.05.17 «Гідравлічні машини та гідропневмоагрегати». – Суми, 2013. – 23 с.
35. Sementsov Yu.I., Alekseeva T.A., Pyatkovsky M.L. et al. Multiwall carbon nanotubes (CNT) deagglomeration and nanocomposite polymer/CNT production // *Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials* (Mater. conf., ICHMS, August 25–31, 2009, Yalta, Ukraine). – P. 784.
36. Scott E. McNeil. Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery. – Humana Press, 2011. – 283 p.

REFERENCES

1. Copeland L.E., Kantro D.L., Verbeck G. Chemistry of hydration of Portland cement. *Bulletin. Portland cement association*. 5420 Old Orchard Road Skokie, Illinois. 1960. **153**(1): 429.
2. Copeland L.E., Kantro D.L. *The chemistry of cements*. (London: Academic Press, 1964).
3. Bye G.C. *Portland cement: composition, production and properties*. (London: Thomas Telford Ltd., 2009).
4. Ryzhov A.S., Pocelueva L.N. Nanomodified magnesian schungite protective concrete. *Magazine of Civil Engineering*. 2010. **2**(12): 49.
5. Krestinin A.V. Problems and prospects of development of the industry of carbon nanotubes in Russia. *Russian Nanotechnologies*. 2007. **2**(5–6): 18.
6. Korolev E.V., Bahzenov Yu.M., Beregovoi V.A. Modifying the construction materials with carbon nanotubes and fullerenes. *Building Materials*. 2006. **8**: 2.
7. Khuzin A.F., Gabidullin M.G., Badertdinov I.R., Rakhimov R.Z., Abramov F.P., Yumakulov R.E., Nizembaev A.Sh., Perepelica E.M. Complex additives based on carbon nanotubes for rapid hardening high strength concrete. *News of the KSUAE. Building materials and products*. 2013. **1**(23): 221.
8. Ferro G., Tulliani J.-M., Musso S. Carbon nanotubes cement composites. In: *Convegno Nazionale IGF XXI*. (June 13–15, 2011, Cassino (FR), Italia). P. 49.
9. Devyatkov N.D., Golant M.V., Betskiy O.V. *Millimetrovyye volny i ikh rol' v protsessakh zhiznedeyatel'nosti*. (Moscow: Radio and communication, 1991). [in Russian].
10. Grigorov Y.B., Pustovoyt M.A., Gnidenko Yu.P., Berezhnov B.V., Sokur S.A. Medical aspects of the problem of bioenergoinformation influence on the human organism. *International Medical Journal*. 2005. **11**(3): 115.
11. Gapeev A.B., Chemeris N.K. Mekhanizmy biologicheskogo deystviya elektromagnitnogo izlucheniya krayne vysokikh chastot na kletochnom urovne. *Biomedical technology and electronics*. 2007. **2–4**: 44.
12. Krause A.P. Ph.D. Thesis. (University of Nebraska, Lincoln, 2012).
13. Patent RF 2281262. Krutikov V.A., Didik A.A., Yakovlev G.I., Kodolov V.I., Shuklin S.G. Arrangement for construction materials. 2006.
14. Ponomarev A.N. High-quality concrete. Analysis of possibilities and practice of using methods of nanotechnology. *J. Constr. Eng.* 2009. **6**: 25.
15. Yudovich M.E., Ponomarev A.N., Gareev S.I. Surface-active properties of nanomodified plasticizer. *Constr. Mater.* 2008. **3**: 2.
16. Perfilov V.A., Alatorseva U.V., Dmitruk M.I., Zhoga I.L. Application of modifying nanoadditives for increased strength of fiber concrete. *Proceedings of the universities. Construction*. 2009. **8**: 17.

17. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*. 2006. **44**(9): 1624.
18. Rausch J., Zhuang R.C., Mader E. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. *Composites Part A*. 2010. **41**: 1038.
19. Vaisman L., Wagner H.D., Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. **128–130**: 37.
20. Kim H.-S., Park W.I., Kang M., Jin H.-J. Multiple light scattering measurement and stability analysis of aqueous carbon nanotube dispersions. *J. Phys. Chem. Solids*. 2008. **69**(5–6): 1209.
21. Bystrzejewski M., Huczko A., Lange H. Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 2010. **345**(2): 138.
22. Zhao L., Gao L. Stability of multi-walled carbon nanotubes dispersion with copolymer in ethanol. *Colloids Surf., A*. 2003. **224**(1–3): 127.
23. Strano M.S., Moore V.C., Miller M.K., Allen M.J., Haroz E.H., Kittrell C. The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes. *J. Nanosci. Nanotech.* 2003. **3**(1–2): 81.
24. Wypych G. *Hand book of Plasticizers*. (Toronto, New York: Chem. Tec. Publishing., 2004).
25. Izotov V.S., Sokolov Yu.A. *Khimicheskiye dobavki dlya modifikatsii betona: monografiya*. (Moskva: Kazanskiy Gosudarstvennyy arkhitekturno-stroitel'nyy universitet: Izdatel'stvo «Paleotip», 2006). [in Russian].
26. Vauchsky M.N. Napravlennoye formirovaniye uporyadochennoy nadmolekulyarnoy kristallogidratnoy struktury gidratirovannykh mineral'nykh vyazhushchikh. *Bulletin of Civil Engineers*. 2005. **2**(3): 44. [in Russian].
27. Yudovich M.E., Ponomarev A.N. Nanomodification of plasticizers. The regulation of their properties and strength properties of cast concrete. *Stroyprofil*. 2007. **6**: 49.
28. Chistov Yu.D., Tarasov A.S. Elementy nanotekhnologii v proizvodstve betonov na osnove mineral'nykh vyazhushchikh veshchestv. *Construction materials, the equipment, technologies of XXI century*. 2007. **3**(98): 69.
29. [https:// www.spf.ccr.ru](https://www.spf.ccr.ru), <https://www.stroy-press.ru>. *Stroyprofil*. 2009. **7**(77): 13.
30. TU U 24.1-03291669-009:2009.
31. Sementsov Yu.I., Melezhik A.V., Prihod'ko G.P. Sintez, struktura, fiziko-khimicheskiye svoystva nanouglerodnykh materialov. *Physical Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2007). [in Russian].
32. Kovalska E.O. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 2013). [in Ukrainian].
33. Patent UA 17387, C01B11/00 D01F9|12. Yanchenko V.V., Kovalenko O.O., Sementsov Yu.I., Melezhik O.V. Method for preparation of catalysts of carbon nanotubes chemical precipitation from gas phase. 2006.
34. Ovcharenko M.S. Ph.D. Thesis. (Sumy, 2013). [in Ukrainian].
35. Sementsov Yu.I., Alekseeva T.A., Pyatkovsky M.L. Multiwall carbon nanotubes (CNT) deagglomeration and nanocomposite polymer/CNT production. *Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials Mater. conf., ICHMS*. (August 25–31, 2009, Yalta, Ukraine). P. 784.
36. Scott E. McNeil *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery*. (Humana Press, 2011).

Надійшла 20.03.2015, прийнята 31.03.2016