**УДК 691.175, 667.6**

# РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОКДЛЯ КОМПОЗИТНЫХ БЕТОНОВ

**Мазов И.Н.[1,3], Ильиных И.А.[1], Кузнецов Д.В.[1], Юдинцева Т.И.[1], Кусков К.В.[1], Бурмистров И.Н.[2]**

[1]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*
[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А» Энгельсский технологический институт (филиал)*
[3]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН*

**В представленной статье проведен анализ влияния экспериментальных параметров на процесс получения гидрофилизированных многослойных углеродных нанотрубок путем окисления исходных нанотрубок азотной кислотой. Показана возможность достижения высокого содержания кислородсодержащих групп на поверхности углеродных нанотрубок с диапазоном концентраций 1.5-2.8 нм$^{-2}$. Наличие кислородсодержащих групп на поверхности УНТ подтверждено методом дифференциального термического анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследована седиментационная стабильность исходных и окисленных УНТ в водной среде, показано, что полученные суспензии могут быть стабильны в течение длительного времени (3 недели и более). Полученные модифицированные углеродные нанотрубки могут быть использованы как модификаторы бетонов, получаемых на водной основе. Введение модифицированных углеродных нанотрубок возможно как непосредственно в воду для затворения бетона, так и в различные коммерчески доступные модификаторы (суперпластификаторы) на основе поверхностно активных веществ.**

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, окисление, модификатор, бетоны

# SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBE – BASED MODIFIERS COMPOSITE CONCRETE

**Mazov I.N.[1,3], Ilinykh I.A.[1], Kuznetsov D.V.[1], Yudintseva T.I.[1], Kuskov K.V.[1], Burmistrov I.N.[1,2]**

[1]*National University of Science and Technology “MISIS”*
[2]*Engels Technological Institute (branch)Saratov State Technical University of Y. A. Gagarin*
[3]*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS*

**In this work an analysis of influence of experimental parameters on a process of hydrophilization of multiwall carbon nanotubes by oxidation with nitric acid. Oxygen-containing groups can be produced on the surface of carbon nanotubes in surface concentration in range 1.5-2.8 nm$^{-2}$. Formation of oxygen-containing groups on the CNT surface was approved by differential thermal analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. Sedimentation stability of CNT suspension in aqueous media was investigated showing high results (the suspension is stable for 3 weeks and more). Modified carbon nanotubes can be used as addition to water-based concretes. Introduction of modified carbon nanotubes can be performed by direct mixing with water or by means of preparation of mixtures with surfactants.**

Keywords: carbon nanotubes, oxidation, modifiers, concrete

## Введение

Углеродные нанотрубки обладают комплексом уникальных физико-механических и физико-химических свойств, позволяющих использовать их в качестве дисперсно-упрочняющего модификатора для различных конструкционных материалов. Углеродные нанотрубки [4] представляют собой аксиально ориентированные свернутые графеновые листы, «вложенные» друг в друга. Различают одно-, двух- и многостенные углеродные

нанотрубки, отличающиеся числом стенок (графеновых листов). Различные типы УНТ отличаются свойствами, чистотой и коммерческой доступностью – одностенные углеродные нанотрубки могут обладать различной хиральностью, полупроводниковыми или металлическими свойствами, однако, их получение в значительных объемах затруднительно и в настоящее время УНТ такого типа представляют, в основном, научный интерес в высокотехнологичных изделиях и устройствах, для которых используется малое количество УНТ и их цена не имеет принципиального значения, таких как углеродные транзисторы, источники лазерного излучения и т.п.

Многостенные УНТ (МУНТ) могут иметь от 5 до 20-30 стенок с различной дефектностью и, вследствие этого, по своим свойствам несколько уступают одностенным УНТ. Однако МУНТ могут быть получены в промышленных масштабах относительно дешевыми способами, что обусловливает постоянно расширяющиеся области их применения в различных областях техники и технологии.

Снижение цены и повышение доступности такого материала, как МУНТ, обладающего комплексом уникальных характеристик (высокий модуль Юнга, электро- и теплопроводность и т.п.) [3,6], значительно расширило области их потенциального применения. Вследствие этого возросло число исследовательских работ и увеличилось их практическое использование.

Традиционной областью применения УНТ является их использование в качестве ключевого компонента различных композиционных материалов. Наиболее широко, в настоящий момент, исследованы возможности модифицирования с использованием УНТ полимерных матриц (эпоксидные смолы, акрилаты, полиуретаны и т.п.). Использование УНТ (как одно-, так и многостенных) в таких материалах позволяет существенным образом усовершенствовать их свойства, в том числе повысить показатели прочностных свойств, направленно регулировать электро- и теплопроводность, повышать стойкость к абразивному износу, регулировать свойств электромагнитного отклика и т.п.

Использование МУНТ в качестве упрочняющей добавки в конструкционных материалах, в том числе материалах на основе цемента (бетоны и т.п.) [2,7], является перспективным направлением, так как введение наноразмерных псевдо-двумерных материалов в структуру композита снижает количество и скорость распространения трещин, а также позволяет повысить прочностные характеристики материала за счет передачи нагрузки с матрицы на наполнитель, обладающий повышенным модулем Юнга и эластичностью[5].

В настоящее время в отечественной и, в особенности, зарубежной печати в данной области опубликовано значительное число статей, что позволяет сделать вывод о

перспективности выбранного направления работ [1]. Главной задачей при получении УНТ-модифицированных композитов является достижение высокой гомогенности распределения наполнителя в матрице, а также разрушение агломерированных частиц УНТ, которые образуются в ходе каталитического синтеза. Решение данной задачи предлагается с использованием методов поверхностной модификации УНТ, внедрения на поверхность углеродных частиц функциональных групп, облегчающих процесс распределения и способствующих гидрофилизации поверхности.

Основной целью данной работы является разработка подходов к созданию модификаторов на основе МУНТ для улучшения комплекса свойств цементно-бетонных материалов.

**Экспериментальная часть**

Объектами исследования в данной работе являются многослойные углеродные нанотрубкиNC7000 производства компании Nanocyl, Бельгия. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), средний диаметр УНТ составляет 9.5-10 нм при средней длине > 1.5-3 мкм. Удельная поверхность использованных УНТ составляет 180-190 $м^2/г$.

Поверхностная модификация УНТ проведена путем окисления кипячением в концентрированной («дымящей») азотной кислоте в течение 1-8 часов при соотношении УНТ: кислота = 1:20. Использование большего времени окисления нецелесообразно вследствие разрушения УНТ. Окисление проводили в двухгорлой стеклянной колбе снабженной обратным холодильником и контрольным термометром так, чтобы температура во время процесса составляла 100-105 °С.

По завершении процесса окисления реакционную смесь выливали в 2 литра холодной дистиллированной воды для прекращения реакции, с последующей отмывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH и декантацией, продукт фильтровали под вакуумом и сушили до воздушно-сухого состояния при 60 °С (48 часов).

Количество кислородсодержащих групп на поверхности УНТ определяли методом обратного кислотно-основного титрования. Навеску МУНТ заливали раствором NaOH известной концентрации и объема и выдерживали 24 ч. Затем осадок УНТ отфильтровывали на бумажном фильтре, отбирали аликвоту, добавляли раствор HCl и оттитровывали ионы $H^+$раствором гидроксида натрия. Значение pH определяли с помощью pH-метра/кондуктометра «Анион-4100» с погрешностью ±0.02.

**Результаты и обсуждение**

Модифицирование цементно-бетонных материалов с использованием углеродных наночастиц может быть успешно реализовано в случае придания им гидрофильных свойств. Гидрофилизированные углеродные наночастицы могут быть равномерно распределены в

объеме цементно-бетонной матрицы в ходе подготовки составов за повышенной смачиваемости водой.

Диспергирование УНТ в суперпластификаторах в процессе получения бетонов позволяет добиться синергетического эффекта при совместном упрочнении полярными (гидрофильными) углеродными наночастицами и улучшении свойств, благодаря влиянию ПАВ.

Процесс окисления углеродных наночастиц является одним из наиболее легко реализуемых технологических вариантов модифицирования поверхности, что является особенно важным при реализации масштабируемого процесса с целью получения продукта для массового применения.

Окисление углеродных нанотрубок в азотной кислоте осуществляется по достаточно простой технологии, позволяющей точно контролировать параметры процесса и воспроизводимость.

*Выбор оптимальных параметров окисления углеродных нанотрубок азотной кислотой.* Для оптимизации процесса окисления углеродных нанотрубок в азотной кислоте было проведено варьирование основных параметров процесса. Полученные результаты представлены в таблице 1. Основным контролируемым параметром при этом является количество кислород-содержащих групп на поверхности углеродных нанотрубок, определяемое методом кислотно-основного титрования, а также изменение площади удельной поверхности.

Из приведенных данных можно видеть, что разбавленная азотная кислота не оказывает влияния на поверхностные свойства углеродных нанотрубок, даже при длительных временах обработки. В этом случае происходит лишь удаление остатков металлического катализатора, использованного при синтезе УНТ производителем.

Использование концентрированной азотной кислоты приводит к образованию кислород-содержащих групп на поверхности УНТ с одновременным уменьшением площади удельной поверхности. Данный эффект связан с уменьшением количества высокореакционноспособного аморфного углерода на поверхности УНТ. Причиной появления аморфного углерода, дающего определенный вклад в величину удельной поверхности, является неполное превращение углеводородов в процессе каталитического синтеза УНТ в трубчатые структуры – часть реагентов может разлагаться на горячих поверхностях с образованием аморфных структур.

Таблица 1.

Влияние параметров окисления на свойства УНТ.

| Время | Концентрация | Температура | Удельная | Количество |
|---|---|---|---|---|

| окисления | кислоты | процесса, °С | площадь поверхности УНТ, $м^2$ | кислород-содержащих групп, $нм^{-2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 час | Конц. | 100-105 | 170 | 1.5 |
| | | 130-140 | разрушение | |
| | Разб. | 100-105 | Без изменений | |
| 2 часа | Конц. | 100-105 | 140 | 2.6 |
| | | 130-140 | разрушение | |
| | Разб. | 100-105 | Без изменений | |
| 4 часа | Конц. | 100-105 | 130 | 2.8 |
| | | 130-140 | разрушение | |
| | Разб | 100-105 | Без изменений | |
| 8 часов | Конц. | 100-105 | разрушение | |
| | | 130-140 | | |
| | Разб. | 100-105 | Без изменений | |

Увеличение времени обработки приводит к постепенному увеличению количества кислород-содержащих групп на поверхности УНТ. При времени обработки 8 и более часов происходит полное окисление углеродных наночастиц с образованием равномерно окрашенного раствора, из которого не могут быть выделены отдельные углеродные фрагменты в значимом количестве.

Из анализа приведенных данных можно видеть, что оптимальным временем окисления для углеродных нанотрубок является 2-4 часа, что позволяет получить гидрофилизированный материал, содержание кислородсодержащих групп на поверхности которого близко к максимально реализуемому без заметной деструкции.

Полученные таким образом окисленные углеродные нанотрубки могут быть использованы для получения стабильных водных дисперсий. Исследования седиментационной устойчивости суспензий исходных и окисленных УНТ проведены путем контроля состояния дисперсности непосредственно после УЗ-обработки, через час, через 7 и 21 суток. Установлено, что исходные нанотрубки плохо диспергируются в воде, при этом осаждение агломератов УНТ начинается практически мгновенно. В случае с окисленными УНТ можно видеть «подвешивание» в воде, вызванное образованием водородных связей между молекулами воды и полярными кислородсодержащими группами на поверхности модифицированных МУНТ. Однако к концу срока выдерживания (21 сутки) наблюдалось образование агрегатов МУНТ, различимых невооруженным глазом. Необходимо отметить, что образующиеся в данном случае агрегаты практически не влияют на седиментационную устойчивость, то есть, несмотря на образование агломератов, не происходит заметного осаждения суспензии. Использование ПАВ позволяет получать устойчивые суспензии УНТ, при этом требуемая концентрация ПАВ для окисленных материалов в 3-5 раз ниже, по

сравнению с исходными. При этом визуально состояние дисперсности сохраняется на протяжении всего эксперимента.

Рис. 1. Суспензия окисленных УНТ в воде после выдержки в течение 14 дней.

Исследование функциональных групп УНТ с использованием методов РФЭС и термогравиметрического анализа (ТГА) подтверждает образование функциональных групп на поверхности углеродных нанотрубок.

РФСЭ-спектр C1s нанотрубок без связей с кислородом имеет асимметрию с высокоэнергетической стороны за счет потерь фотоэлектронами на возбуждение электронов проводимости и расположенный в области 291 эВ π-π* сателлит.

После окислительной обработки содержание кислорода в обзорных спектрах образцов после обработки выше уровня адсорбированного кислорода в исходном образце (см. таблицу 2). Незначительное увеличение содержания кислорода хорошо коррелирует сданными прямого химического определения кислород-содержащих групп (см. таблицу 1).

Таблица 2.

Концентрации элементов в исходных и окисленных УНТ, ат. %

| Образец | C | O |
|---|---|---|
| исходный | >99,0 | <1,0 |
| Окисление в течение 2 часов | 96,5 | 3,5 |
| Окисление в течение 4 часов | 96,2 | 3,8 |

На рис. 2 приведен кривые ТГ и ДТА по данным ТГА окисленных УНТ.

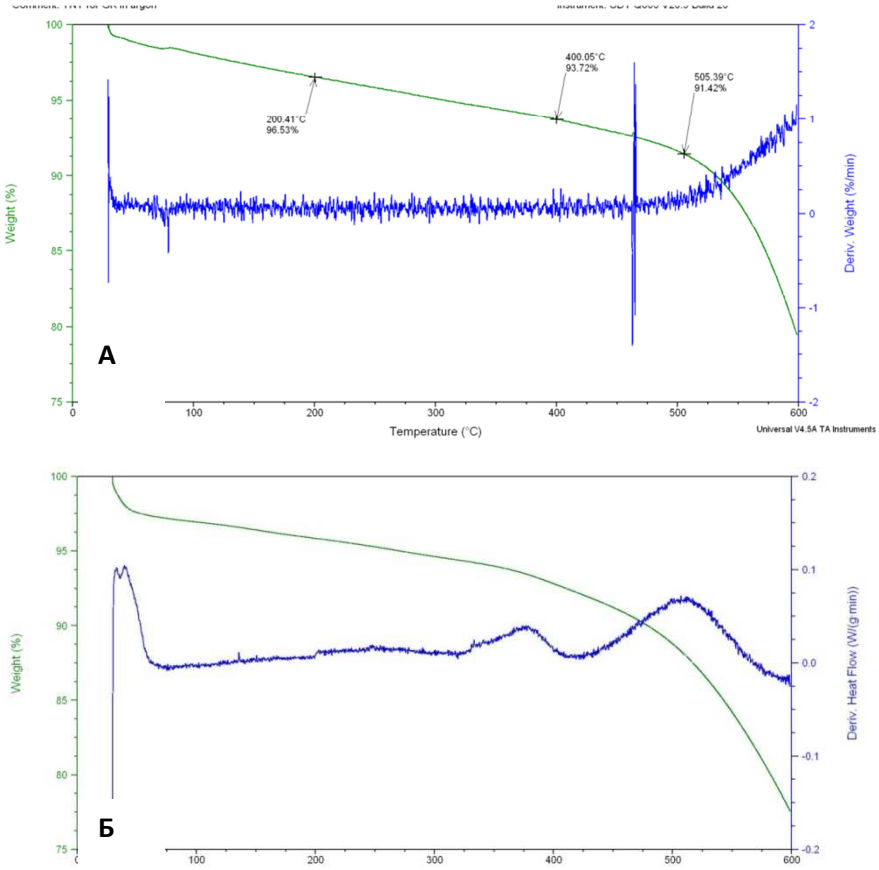


Рис. 2. Данные ТГА и ДТА образца исходных (А) и окисленных (Б)УНТ (4 часа, атмосфера – аргон).

Из приведенных данных (кривая ДТА) можно видеть, что при нагреве окисленных УНТ в атмосфере аргона наблюдается два экзотермических процесса, протекающих при температурах 320-440°С и 420-520°С,соотвествующих вероятнее всего процессам декарбоксилированию МУНТ и более глубокому окислению гидроксилов и карбонилов) [1].

**Выводы**

1. Показана возможность получения углеродных нанотрубок, обладающих выраженными гидрофильными свойствами методом прямого жидкофазного окисления в среде азотной кислоты.

2. Установлены оптимальные параметры процесса окисления, позволяющие получать гидрофильные углеродные нанотрубки без их разрушения.

3. Использование окисленных углеродных нанотрубок позволяет получать стабильные в течение 14-20 дней водные суспензии. В случае использования ПАВ для получения суспензии окисленных УНТ необходимо в 5 и более раз меньше ПАВ, по сравнению с исходными. Этот эффект позволит эффективно использовать окисленные УНТ для введения суперпластификаторы для бетонов.

4. Полученные данные могут быть использованы для получения углеродных модификаторов для бетонов, в том числе для получения бетонных материалов специального назначения с улучшенными прочностными свойствами и расширенным диапазоном температур эксплуатации.

***Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (государственный контракт № ГК 14.513.11.0111).***

## Список литературы

1. Кирикова М.Н. Модифицирование многостенных углеродных нанотрубок карбоксильными группами и определение степени функционализации / А.С. Иванов, С.В. Савилов, В.В. Лунин, // Известия Академии наук, серия химическая. – 2008. – №2. – С 291 – 295.
2. Brenner M., Kavi A.M., Guan-Yu LiM., Carbon nanotube-fiber reinforced cement and concrete//ЗаявканапатентСША № 2008/0134942 A1.2008.
3. Coleman J.N., Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites / J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y. K. Gunko // Carbon. -2006.Vol.44. – pp. 1624–1652.
4. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon //Nature. – 1991. Vol. 354.– pp. 56–58.
5. Metaxa Z.S. Carbon Nanotubes Reinforced Concrete, Nanotechnology of Concrete: The Next Big Thing is Small, SP-267/ M.S.Konsta-Gdoutos, S.P.Shah // American Concrete Institute, Farmington Hills, MI. – 2009. – pp. 11-20.
6. Popov V.N. Carbon nanotubes: properties and application Materials Science and Engineering R 43 (2004) 61–102
7. Yakovlev G. Modification of Construction Materials with Multi-Walled Carbon Nanotubes / G. Pervushin, I. Maeva, J. Keriene, I. Pudov, A. Shaybadullina, A. Buryanov, A. Korzhenko, S. Senkov // Procedia Engineering. –2013. Vol57. – pp. 407 –413.

**Рецензенты:**

Панова Л.Г., д.х.н., профессор, профессор кафедры «Химическая технология» ЭТИ (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А, г. Энгельс.

Устинова Т.П., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Химическая технология» ЭТИ (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А, г. Энгельс.