

Próba zastosowania ultradźwięków i dodatku superplastyfikatora jako metody równomiernej dyspersji nanorurek węglowych w zawieszynie wodnej

The efficiency of application of physical and chemical methods on the homogeneous dispersion of carbon nanotubes in water suspension

1. Wstęp

Szybki rozwój budownictwa stwarza nowe możliwości rozwoju materiałów budowlanych o specjalnych właściwościach, do różnych zastosowań. Zastosowanie nanorurek i nanowłókien węglowych ma perspektywiczne znaczenie, bowiem mają one dużą wytrzymałość i moduł sprężystości, odpowiednio 8 i 5 razy większe od stali. Występują jednak znaczne trudności w ich równomiernym rozmieszczeniu w betonie ze względu na ich dużą tendencję do aglomeracji. W związku z tym powstał problem opracowania metod zapobiegania temu zjawisku, co pozwoliłoby w pełni wykorzystać ich bardzo dobre właściwości w produkcji materiałów budowlanych.

Jedną z często stosowanych w praktyce metod zapobiegania aglomeracji tych nanocząstek jest stosowanie w tym celu ultradźwięków. Jednak w szeregu badaniach (1-4) podaje się w wątpliwość efektywność ultradźwięków jako metody dyspersji i równomiernego rozmieszczenia nanocząstek. W pracach tych wykazano, że w kompozycie zawierającym nanocząstki ulegają one dyspersji tylko w zlokalizowanych obszarach, a działanie ultradźwięków powoduje głównie koagulację rozproszonych faz. Ponadto podaje się, że równoczesne zastosowanie ultradźwięków i obróbki cieplnej w celu dyspersji nanocząstek jest możliwe tylko w przypadku wprowadzenia liofilowego dodatku.

Przeprowadzone przez autorów badania w warunkach laboratoryjnych wykazały możliwość zapewnienia trwałego rozproszenia wielowarstwowych nanorurek węglowych [NW] za pomocą ultradźwięków. Pozwala to na uzyskanie korzystnego składu betonu jak i innych materiałów budowlanych, zapewniającego ich dobre właściwości.

2. Materiały i metody

W pracy stosowano NW otrzymywane w Nowym Rosyjskim Uniwersytecie w Moskwie metodą niskotemperaturowej pirolizy węglowodorów, które stanowią obojętny chemicznie ferromagne-

1. Introduction

Rapid building development increase the new possibilities of building materials application with specific properties. The application of carbon nanotubes and carbon nanoparticles has future high importance as they are of high strength and modulus of elasticity, 8 and 5 times higher of steel respectively. However, difficulties are appearing in their homogeneous dispersion in concrete, because of high tendency to agglomeration. Thus the necessity of new method elaboration to overcome this problem which will give the possibility to take full advantage from their good properties for building materials production.

One of the frequently in practise used method of these nanoparticles agglomeration preventing is the ultrasounds application. However, there are many works (1-4) which question the effectivity of ultrasounds as a method of homogeneous nanoparticles dispersion. It was shown in these works that in the composite containing nanoparticles they are dispersed only in some spots and the ultrasounds treatment is causing principally the coagulation of dispersed particles. Additionally it is stated that the ultrasounds and heat treatment application for nanoparticles dispersion is possible only in the case of lyophilic addition.

Authors laboratory experiments have shown the possibility of stable carbo nanotubes dispersion by ultrasounds treatment. It make possible concrete and other building materials production of adequate composition and good properties.

2. Materials and methods

Nanotubes used in experiments were delivered by New Russian University in Moscow, produced with low-temperature method of hydrocarbons pyrolysis. They are chemically neutral ferromagnetic containing inside tubes nanoclusters of nickel with the dimension of 10 nm. Their properties are given in Table 1.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI NANORUREK

CARBON NANOTUBES PROPERTIES

Średnica zewnętrzna/External diameter, nm	20–150
Średnica wewnętrzna/Internal diameter, nm	8–10
Długość/Length, μm	3–7
Gęstość/Density, g/cm^3	2,4–2,9
Masa nasypowa/Apparent density, g/cm^3	0,14–0,55
Powierzchnia właściwa/Specific Surface, m^2/g	90–120
Namagnesowanie szczątkowe/Residual magnetization, A/m	0,01–0,1
Koercja/Coercive force, A/m	10–35
Namagnesowanie nasycenia/Saturation magnetization, A/m	0,2–2,2
Zawartość innych form węgla/Others coal forms content, %	Mniej niż 0,1/Less than 0.1

tyk, zawierający wewnątrz rurek nanoklastery niklu o rozmiarach około 10 nm. Ich właściwości podano w tablicy 1.

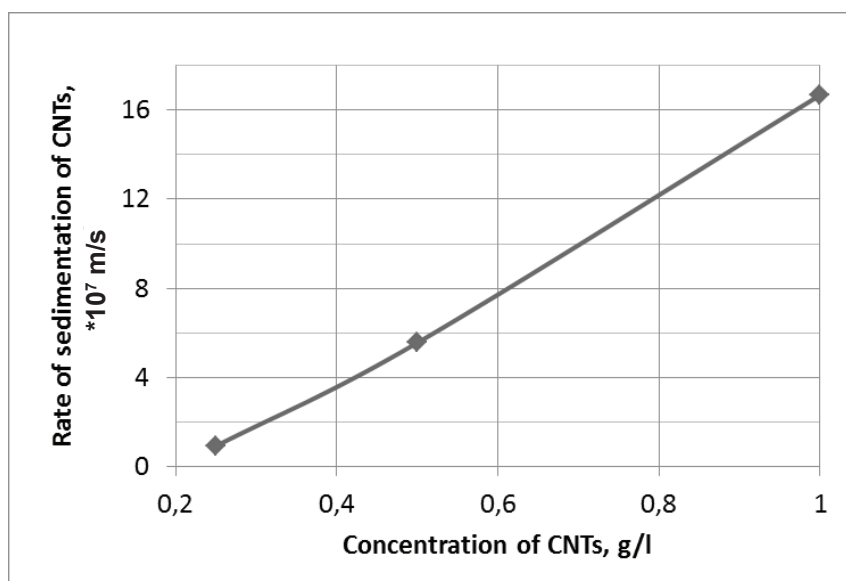
Proces dyspersji nanorurek węglowych w zawiesinach zawierających 0,025%; 0,05% i 0,1% NW prowadzono przez pół godziny w aparacie UZDN-1 przy natężeniu prądu 0,6 A. W celu określenia trwałości dyspersji nanocząstek zawiesinę przelewano do cylindrów o objętości 100 cm^3 i śledzono proces sedymentacji. W trakcie doświadczenia już po 20 minutach po przeprowadzeniu dyspersji rozpoczęła się sedymentacja w zawiesinach zawierających 0,1% NW, a odpowiednio po 30 minutach i 3 godzinach w przypadku zawiesin z 0,05% i 0,025% NW. A więc przebieg sedymentacji jest najszybszy w zawieszynie zawierającej 0,1% NW, a najdłużej nie powstają agregaty w awieszynie o najmniejszej zawartości NW, wynoszącej 0,025%. Zależność szybkości sedymentacji NW od ich zawartości w zawieszynie pokazano na rysunku 1.

Jak wynika z rysunku próg koagulacji NW będzie bliski 0,25 g/l [0,025%], a powyżej tej zawartości następuje szybka koagulacja cząstek, a więc cząstki zaczynają tworzyć agregaty, które ulegają sedymentacji.

Zawiesinę NW można rozpatrywać jako zdyspergowany układ liofobowych cząstek, w którym fazą rozpraszającą jest ciecz. Liofobowe układy dyspersyjne nie znajdują się w równowadze i wyróżniają się dużą powierzchniową energią swobodną. W związku z tym na granicy międzyfazowej zachodzą procesy zmierzające do zmniejszenia energii swobodnej (5, 6) i w warunkach izotermicznych cząstki ulegają koagulacji, z utworzeniem agregatów.

W toku procesu sedymentacji nanocząstek ustalono, że zawiesiny z większą zawartością NW [0,05% i 0,1%] ulegały w sposób ciągły zmniejszaniu stopnia dyspersji, powiększając wielkość cząstek, z utworzeniem makrocząstek.

The dispersion process of carbon nanotubes in suspensions containing 0.025%; 0.05% and 0.1% of CN lasted half an hour in the UZDN-1 apparatus, with current intensity equal 0.6 A. In order to assess the dispersion of nanoparticles stability the suspension was overflow to the 100 cm^3 cylinders and sedimentation process was tracing. During the experiment, already 20 minutes after dispersion in suspension with 0.1% of CNT, as well in suspensions with 0.05% and 0.025% CNT after 30 min and 3 h respectively, the sedimentation started. Thus sedimentation process has the highest velocity in the case of suspension with 0.1% of CNT, but in suspension with 0.025% CNT after the longest time aggregates were not formed. The



Rys. 1. Zależność szybkości sedymentacji od zawartości nanorurek węglowych

Fig. 1. Relationship sedimentation rate of carbon nanotubes concentration

relationship of sedimentation velocity of CNT from their concentration in suspension are shown in Fig. 1.

As results from the curve the coagulation threshold value of CNTs will be close to 0.25g/l [0.025%], but above this content the rapid concentration of particles occurs, then aggregates should be formed and sedimentation process starts.

The CNTs suspension can be consider as dispersed system of lyophobic particles, in which the dissipative is liquid phase. Lyophobic dispersed system are not in equilibrium and are distinguished by surface high free energy. In connection with this in the interphase the processes of this energy decrease are occurring (5, 6) and in isothermal condition coagulation of particles occurs with aggregate formation.

It was establish that during sedimentation process the suspensions with higher CNTs content [0.05% and 0.1%] the continuous

Trwałość agregatów i długie zachowanie liofobowych układów zdyspergowanych [zawiesin NW], z zachowaniem ich właściwości uzyskuje się w wyniku stabilizacji. Można ją zapewnić poprzez utworzenie wokół cząstki koloidalnej warstewki adsorpcyjnej z wielkocząsteczkowej domieszki.

Według Rebindera (7) właściwości stabilizujące wykazują nasycone, lub bliskie nasyceniu, warstewki adsorpcyjne złożone z cząsteczek substancji powierzchniowo-czynnych, o dwuwymiarowej budowie. Szczególnie rozwinięte właściwości stabilizacyjne wykazują koloidalne warstewki adsorpcyjne żeli liofobowych o dużym stopniu solwatacji, ulegające dyfuzyjnej przemianie w ciecz pomiędzy micelami (7). Opierając się na tym założeniu w celu stabilizacji NW można stosować plastyfikatory, zawierające w swoim składzie substancję powierzchniowoczynną, której cząsteczki ulegają adsorpcji na nanorurkach, tworząc micelle (8).

W doświadczeniach stosowano superplastyfikator Sika ViscoCrete 5 New, oparty na eterze polikarboksylanowym, który obok odpychania elektrostatycznego wykazuje także efekt steryczny. Jego podstawowe właściwości to gęstość równa 1,08 g/cm³ i pH bliskie 6.

Jak wiadomo dzięki adsorpcji powierzchniowej superplastyfikatora cząstki, w tym przypadku nanorurki, mają ładunek równoimienny co zapewnia ich elektrostatyczne odpychanie.

Zgodnie z teorią DVLO [od nazwisk Deriagina, Landaua, Verweya i Overbecka] trwałość zawiesiny cząstek koloidalnych określa równowaga pomiędzy siłami przyciągania van der Waalsa a siłami elektrostatycznymi odpychania, występującymi między elektrycznymi warstwami podwójnymi. Zbliżeniu cząstek zapobiega bariera energetyczna, którą muszą pokonać, a której wysokość zależy od wymiarów cząstek i ich ładunku powierzchniowego. Superplastyfikator zwiększa ładunek powierzchniowy, dodatkowo stwarza „przeszkodę przestrzenną”, zwaną efektem sterycznym, który utrudnia zbliżanie się cząstek. Ten efekt powodują łańcuchy boczne superplastyfikatora, które potęgują działanie dyspergujące.

Ponadto plastyfikator ViscoCrete 5 New w wodnym roztworze tworzy ciecz o dużej lepkości i zgodnie z hipotezą Dieriągina wywiera „ciśnienie rozklinowujące”, które utrudnia wypchnięcie wody mieszczącej się pomiędzy cząstkami, znajdującymi się w zawieszynie. Powoduje to stabilizację rozproszonych cząstek, zapobiegając ich agregacji.

Wskaźnikiem wpływu stabilizatora przyjęto uważać jego minimalne stężenie, niezbędne dla zapewnienia trwałości jednostki objętości zolu i oznacza się go literą S, wyrażoną w g/l. Na podstawie równowagi ładunków można go wyrazić równością iloczynów (9):

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad [1]$$

gdzie: V_1 jest objętością zolu w ml, a C_1 stężeniem stabilizatora w g/l wynoszącym S. Objętość trwałego zolu można więc wyrazić wzorem:

decrease of dispersion was occurring with increase of particles dimensions, and macroparticles formation.

Aggregates stability and long maintaining of dispersed lyophobic systems [CNTs suspension], with their properties, can be obtained as a result of stabilisation. It can be assured by, around colloid particles, the adsorption layer of high-molecular admixture formation.

According to Rebinder (7) the stabilisation properties have the saturated, or close to saturation, the adsorptive layers composed of surfactant substances, with two-dimension structure. Particularly developed stabilisation properties have adsorption colloid layers of lyophobic gels with high solvation degree, which are diffusive transformed in liquid between micelles (7). Basing on this assumption to assure the CNTs stabilisation plasticizers can be applied, containing surfactants in their composition, which molecules will be adsorbed on nanotubes, with micelles formation (8).

In experiments Sika's superplasticizer ViscoCrete 5 New with ether polycarboxylate base, which apart of electrostatic repulsion shows also the steric hindrance. Its basic properties are density equal 1.08 g/cm³ and pH close to 6.

As it is known, due to surface adsorption of superplasticizer, particles, in this case nanotubes, have like charges and repel each other.

According to DVLO [from the names Deriagin, Landau, Verwey and Overbeck] theory the stability of the suspension of colloidal particles is defined by equilibrium of the attracting van der Waals forces and electrostatic repelling forces between electric double layers. The approach of particles is hampered by the energy barrier, dependent of their size and their surface charge. Superplasticizer is increasing the surface charge, additionally producing "the steric hindrance", which is hampering the particles approach. This effect is produced by the side chains, and is increasing dispersive action.

Additionally superplasticizer ViscoCrete 5 New in water solution is a liquid of high plastic viscosity and according to Deriagin hypothesis is causing "the wedge pressure", which is hampering of pushing water located between particles in suspension. It is causing the stability of dispersed particles, preventing their aggregation.

It is accepted that effect of stabilizer index is its minimum concentration needed for assuring stability of the volume unit of sol and is designed as S, the unit being g/l. On the basis of charges equilibrium it can be expressed as the equality of products (9):

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad [1]$$

where: V_1 is the sol in ml, and C_1 stabilizer in g/l equal S. Volume of stable sol can be expressed as:

$$S = \frac{C_{cm} \cdot V_{заял}}{V} \quad [2]$$

In order to assure hydrosol containing nanotubes stability the concentration of superplasticizer ViscoCrete 5 New should be: in the case of 0.1% CNT – 0.01%, 0.15% CNT – 0.2%, 0.25% CNT –

Tablica 2 / Table 2

DOŚWIADCZALNIE USTALONE STĘŻENIA SUPERPLASTYFIKATORA VISCOCRETE 5 POTRZEBNE DO UTRZYMANIA TRWAŁOŚCI HYDROZOLU
 EXPERIMENTALLY ESTABLISHED CONCENTRATION OF SUPERPLASTICIZER VISCOCRETE 5 NEEDED FOR DISPERSIBILITY RETENTION OF HYDROSOL

Superplastyfikator / Superplasticizer, %	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5
Stabilność zolu, dni / Sol CNT stability, days	1	1	1	1	1	2	2	2	2	>7	>7	>7

Tablica 3 / Table 3

DOŚWIADCZALNIE USTALONE STĘŻENIA SUPERPLASTYFIKATORA VISCOCRETE 5 NEW, NIEZBĘDNE DO STABILIZACJI ZAWIESINY NW
 EXPERIMENTALLY ESTABLISHED CONCENTRATION OF SUPERPLASTICIZER SIKA VISCOCRETE 5 NEW ON THE SOLUTION OF CNT

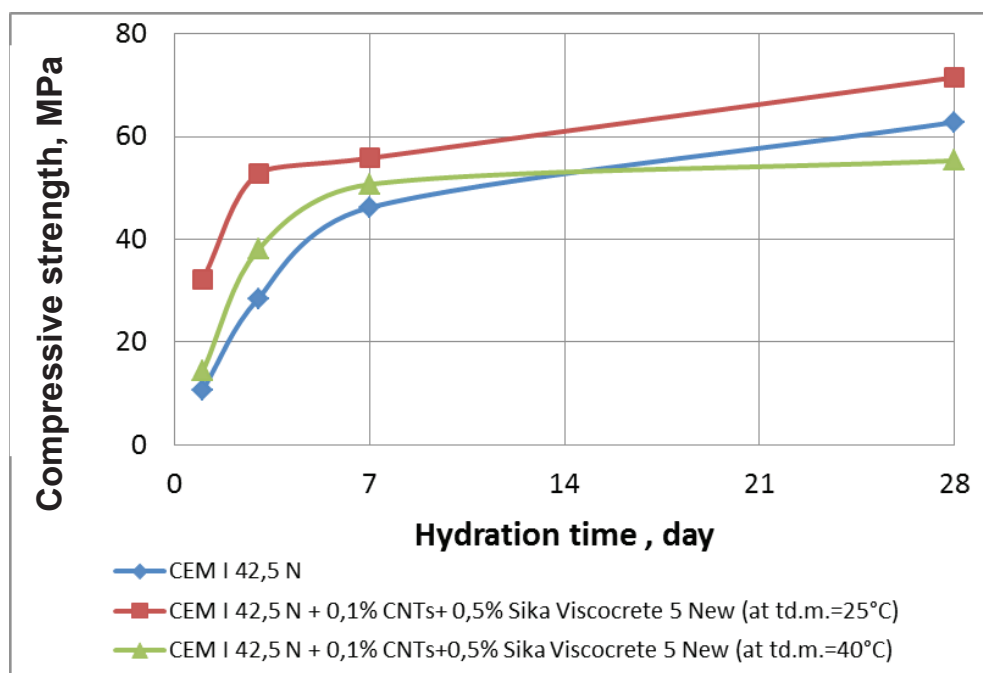
Zawartość stabilizatora, Superplasticizer content, %	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5
Stężenie stabilizatora, Superplasticizer concentration, g/l	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
Objętość zolu, The volume of hydrosol, ml	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Trwałość zolu NW, dni The stability of hydrosol CNT, days	1	1	1	1	1	2	2	2	2	>7	>7	>7

$$S = \frac{C_{cm} \cdot V_{zaw}}{V} \quad [2]$$

W celu zapewnienia trwałości hydrozolu zawierającego nanorurki węglowe stężenie superplastyfikatora ViscoCrete 5 New powinno wynosić w przypadku 0,1% NW – 0,01%; 0,15% NW – 0,2% ; 0,25 – 0,3%; a 0,4% NW – 0,5%. W tabeli 2 podano wyniki ustalonych doświadczalnie stężeń i trwałości hydrozolu w dniach.

Dane te wykazują, że stabilizacja zolu NW zachodzi przy bardzo małym dodatku superplastyfikatora ViscoCrete 5 New, wynoszącym 0,01%. Bez tej domieszki zawiesina NW o zawartości 0,1% ulega koagulacji w ciągu 20 min i to po poddaniu działaniu ultradźwięków, a przy dodatku superplastyfikatora Siki w ilości 0,01% dopiero po jednym dniu. W przypadku dodatku 0,3% superplastyfikatora, lub większym, zol jest trwały dłużej niż siedem dni.

O właściwościach zolu NW z dodatkiem domieszki i bez niej decydują dodatkowo warunki działania ultradźwięków. Podstawowym warunkiem jest utrzymywanie stałej temperatury zolu w zakresie 25° ± 8°C. Podwyższenie temperatury spowodowane pochłanianiem ultradźwięków zmniejsza efektywność rozpraszania cząstek. Natomiast poddanie zolu działaniu ultradźwięków w normalnych



Rys. 2. Wpływ zawiesin NW, sporządzonych w różnych temperaturach, na wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu

Fig. 2. Effect of CNT suspension, prepared at different temperature, on the compressive strength of hardened cement paste

0.3% and 0.4% CNT – 0.5%. In Table 2 the results of experimentally established concentration and hydrosol dispersibility retention in days are given.

This results are showing that sol CNT dispersibility retention needs very low addition of superplasticizer ViscocoCrete 5 New, equal 0.01%. Without this admixture suspension containing 0.1% CNT is undergoing coagulation during 20 min despite ultrasonic treat-

warunkach zapewnia stabilizację NW. W wyższej temperaturze występuje równoczesny dyfuzyjny transport cząstek, powodujący zmniejszenie jednorodności układu w wyniku zachodzącej koagulacji i rozrostu konglomeratów, co prowadzi do zakłócenia równowagi i pogorszenia stopnia rozproszenia nanorurek pod wpływem ultradźwięków, a ostatecznie do stabilizacji zolu. Wpływ temperatury wykazano doświadczalnie na dwóch układach, zawierających 0,1% NW i 0,5% superplastyfikatora Sika ViscoCrete 5 New, które poddawano działaniu ultradźwięków w 25°C i 40°C. Otrzymanymi zawiesinami zarabiano cement i na małych próbkach [20x20x20 mm] zbadano wytrzymałość stwardniałego zaczynu [rysunek 2].

Wyniki doświadczeń pokazały, że utrzymywanie odpowiedniej temperatury zawiesiny w trakcie obróbki ultradźwiękami wpływa korzystnie na jej oddziaływanie na właściwości zaczynu cementowego. Wczesna wytrzymałość wzrasta bardzo znacznie, nawet trzykrotnie, jednak po 28 dniach ten przyrost jest już mniejszy. Natomiast działanie ultradźwięków na zol w temperaturze 40°C powoduje, że jego dodatek do zaczynu daje mały przyrost wytrzymałości wczesnej, a po 28 dniach jest ona mniejsza od zaczynu bez dodatku nanorurek węglowych.

Przeprowadzone doświadczenia pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- 1) Sedymentacja nanorurek węglowych zachodzi szybciej w zawiesinach o większym stężeniu, co jest spowodowane powstawaniem konglomeratów.
- 2) Poddanie hydrosolu z nanorurkami węglowymi działaniu ultradźwięków w obecności superplastyfikatora ViscoCrete 5 New zwiększa trwałość zawiesiny. Korzystną rolę odgrywa także duża lepkość plastyczna superplastyfikatora.
- 3) Utrzymywanie stałej temperatury w zakresie 25°C ± 8°C w trakcie obróbki ultradźwiękami ma korzystny wpływ na stabilność zolu NW.

Literatura / References

1. E. В. Королев, М. И. Кувшинова, Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами, *Строительные материалы*, № 9, 120 – 126 (2010), in Russian.
2. E. В. Королев, А. С. Иноземцев, Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов, *Строительные материалы*, № 4, 76 – 79, (2012), in Russian.
3. А. С. Иноземцев, Е. В. Королев, Исследование эффективности ультразвукового воздействия для диспергирования углеродных наномодификаторов, *Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях: сборник докладов IV Международной научно-практической конференции*, М.: МГСУ, 45-48, 2012, in Russian.
4. С. В. Самченко, О. В. Земскова, И. В. Козлова, Стабилизация дисперсий углеродных нанотрубок при ультразвуковой обработке, *Техника и технология силикатов*, 21, 3, 14 – 18 (2014), in Russian.
5. С. В. Самченко, О. В. Земскова, И. В. Козлова, Stabilization of Carbon Nanotubes with Superplasticizers Based on Polycarboxylate Resin Ethers, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 87, 12, 1872 – 1876 (2014).

ment, but with superplasticizer Sika addition equal 0.01% only after one day. In the case of superplasticizer 0.3% addition, or higher, dispersibility retention is equal seven days.

Properties of CNT sol, with admixture addition or without it, are governing additionally by the conditions of ultrasonic treatment. The basic condition is the constant sol temperature in the range 25° ± 8°C. Increase of temperature caused by ultrasounds absorption decreases the effectiveness of particles dispersion. However, ultrasonic treatment of sol in normal condition is assuring the CNT system stability.

At higher temperature simultaneous diffusive transport of particles is occurring, causing the system homogeneity decreasing, as a result of coagulation and growth of conglomerates, which leads to the equilibrium disturbing and deterioration of dispersion level of nanotubes under the ultrasounds effect and finally of sol destabilisation.

Temperature influence was verified experimentally on two systems containing 0.1% and 0.5% of Sika's ViscoCrete 5 New, which were subjected to ultrasonic treatment at 25°C and 40°C. Suspensions was used as mixing water for producing small samples – 20x20x20 mm and compressive strength of hardened paste was determined [Fig. 2].

The experimental results have shown that assuring suitable suspension temperature of ultrasonic treatment has a favourable influence on its effect on cement paste properties. The early strength increase drastically, even three times, however, after 28 days of hardening this increase is lower. However, the ultrasonic sol treatment at 40°C is causing that its use as mixing water the early strength development is low and after 28 days of hardening the strength is lower than without addition of carbon nanotubes.

The results of experiments permit to drawn the following conclusions:

- 1) Carbon nanotubes sedimentation is occurring quicker in suspension with higher concentration which is caused by conglomerates formation.
- 2) Ultrasonic treatment of carbon nanotubes hydrosol with the simultaneous addition of superplasticizer ViscoCrete 5 New of Sika is increasing the dispersibility retention. Positive effect has also high plastic viscosity of superplasticizer.
- 3) Maintenance of constant temperature at the range 25° ± 8°C during ultrasonic treatment has a favourable influence on dispersivity retention of CNT sol.

6. В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров, Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений, с. 400, М.: Высшая школа 1988, in Russian.

7. С. С. Воюцкий, Курс коллоидной химии, с. 512, М.: Химия 1976, in Russian.

8. С. В. Самченко, И. В. Борисенкова, 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-к докладов, с. 20-24, Спб.: Издательство «АлитИнформ» 2012, in Russian.

9. В.П. Васильев, Аналитическая химия, Кн.1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа, с. 366, М.: Дрофа 2009, in Russian.