

УДК 544.77.022.524

ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ГИПСА ПУТЕМ ДОБАВОК НАНОРАЗМЕРНЫХ ВОЛОКОН

Д.У. Бодыков, Ж.К. Елемесова, Е.Т. Алиев, З.А. Мансуров
РГП «Институт проблем горения», Алматы, Janer-KazNU@mail.ru

Аннотация

В данной работе приведены результаты исследования по увеличению прочности гипса путем добавок наноразмерных волокон полимера полиметилметакрилата и ацетата целлюлозы, полученных методом импульсного электроспиннинга. Небольшие добавки 0,4 - 1,0 % нано размерных волокон полимера увеличивает прочность гипса от 20 % до 43 %.

Ключевые слова: нано размерные волокна, электроспиннинг, напряжение.

Введение

В мировой строительной индустрии стремительно возрастают доля и роль высокопрочных композитов, способствующих развитию архитектурных форм и функционально новых видов сооружений. Гипс классифицируют как многокомпонентные композиционные материалы на основе минеральных вяжущих, свойства которых могут регулироваться в широких пределах за счет модификации различными добавками, в том числе нано уровня. Воздухововлекающие, ускоряющие примеси являются существенным дополнением к комплексу материалов, доступных производителям гипса. Особенно полезны эти примеси [1], так как они позволяют производителям выполнять два требования: хорошая обрабатываемость гипса во время его формования и снижение соотношения между водой и вяжущими материалами, которое способствует повышению прочности и других свойств затвердевшего композитного материала.

Для образования контактов в системе на основе двухводного гипса необходимо создать особые условия структурообразования - сблизить частицы вяжущего на расстояния действия внутрикристаллических сил, а также создать в твердеющей системе необходимое пересыщение [2]. Варьируя эти условия, можно направленно воздействовать на процесс структурообразования в твердеющей системе, выстраивая таким образом материал с заданными свойствами. Данные исследования посвящены проблеме использования отходов двухводного техногенного гипса в производстве материалов и изделий без его традиционного перевода в

вяжущее. Возможность формирования кристаллизационных структур на основе двугидрата сульфата кальция по негидратационной схеме, предложенной А.Ф. Полаком, открывает новое перспективное направление в технологии строительных материалов и изделий [3]. Установлено, что на формирование гипсовой структуры негидратационного твердения оказывает влияние и вид щелочного компонента в составе комплексной добавки. Введение в состав добавки гидроксида калия и натрия при pH от 8 до 10 повышает прочность материала, однако характер зависимостей при pH более 10 меняется. В случае применения гидроксида калия прочность материала снижается на 17 %, а при использовании гидроксида натрия увеличивается на 10 % [4].

Увеличение прочности гипсового камня обусловлено изменением условий образования межчастичных контактов. При твердении гипсовых вяжущих образуются конденсационные точечные контакты, имеющие высокую свободную поверхностную энергию [5]. На этих контактах и происходит адсорбция полимера и образование пленок, что приводит к релаксации напряжений и увеличению прочности контакта. Как показано в некоторых работах [6], снижение напряжений на контакте приводит к повышению деформативности гипсополимерного композита. Количественным показателем деформативных свойств гипсополимерного композиционного материала является величина отношения прочности при изгибе к прочности при сжатии. Как следует из приведенных данных, введение даже малого количества полимера улучшает деформативные свойства гипсового камня. Таким образом, использование малых дозировок редиспергируемых полимерных порошков является действенным

средством увеличения физико-механических и деформативных свойств гипсовых изделий [7].

Прочностные и деформационные свойства композиционных материалов на микроуровне определяются количеством, природой и соотношением вяжущего, модификаторов и наполнителей. Установлено, что изменение природы, дисперсности и объемного содержания наполнителя позволяет варьировать прочностными свойствами полимерных композиций в больших пределах. Формирование макроструктуры полимерных композитов зависит в большей степени от количественного соотношения, прочностных и деформационных свойств связующего и заполнителя [8]. Нанотехнология имеет потенциал, чтобы быть ключом к совершенно новому миру в области строительства и строительных материалов. Благодаря развитию нанотехнологий в последнее время метод получения наноразмерных материалов электроспиннингом получил бурное развитие. Используя различные конструкции и модификации аппаратуры, методом электроспиннинга в настоящее время получают нановолокна из самых разных материалов – полимеров, композитов, полупроводников, металлов, керамики.

Экспериментальная часть

Для получения полимерных нано волокон использована модифицированная установка импульсного электроспиннинга. Заметим, что установка импульсного электроспиннинга

является единственной установкой в мире. Авторами настоящей работы в 2015 году получен дополнительный патент (№87437 от 14.05.2014г) по улучшению работы вышеназванной установки [9-10].

Данная работа является продолжением предыдущих работ. Проведен эксперимент на предмет возможности улучшения прочности гипса при добавлении коротких волокон из смеси полиметилметакрилата (ПММА) и ацетат целлюлозы. Для проведения этих экспериментов необходимо приготовить раствор ацетата целлюлозы и раствор ПММА. Приготовление раствора полимера делали следующим образом: в емкость помещают заранее измеренную навеску измельченного полимера и разбавляют в ацетоне или дихлорэтане. Интенсивно взбалтывают смесь до полного растворения полимера. Предпочтительные условия для электроформования ПММА в дихлорэтане: напряжение 25 кВ, а скорость подачи раствора 0,002 мл/мин. Затем шприц объемом 2 мл, с диаметром иглы 0,6 мм промыли, заполнили раствором полимера и закрепили на установке [11]. Осадительный электрод установки изготовлен из алюминия. Между иглой и медным кольцом поставили конусное сопло, изготовленное методом 3D принтера. Через конусное сопло с помощью компрессора подавали воздух для распыления раствора полимера и таким образом, увеличили производительность образования нановолокон. В медное дополнительное кольцо подавали импульсное напряжение [12].

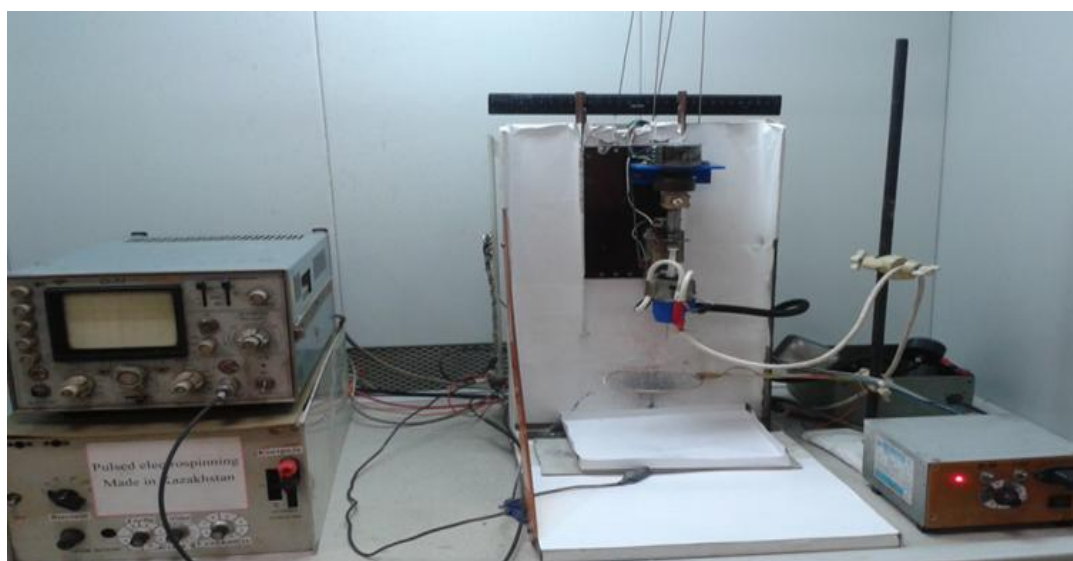


Рис. 1 – Установка импульсного электроспиннинга

Дно сосуда для сборки наноразмерных волокон покрыто маталлическим материалом (фольгой). 30г гипса тонким слоем наносили на фольгу, куда в течений 15 минут поступали нановолокна [13]. Затем приготовили раствор гипса с добавками нановолокон и залили на форму. Приготовленный раствор на 7 суток оставляли для твердения (рисунок 2). Получе-

ны образцы гипса с небольшими добавками нановолокон 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 %.

Результаты оптического микроскопа показали, что в качестве формуемой нановолокна из ПММА с использованием дихлорэтан в качестве растворителя были прерывными и гладкими с диаметром волокон в диапазоне от 100 до 300 нм.



Рис. 2 – Фото приготовленных опытных образцов для твердения гипса

Из рисунка 2 видно, что в образец гипса с добавками волокон отличается по цвету от образца чистого гипса. Данный факт дает надежду, что есть смысл ожидание изменения других физико-химических свойств нашего нового образца в будущих экспериментах. Необходимо повторить долгие по времени эксперименты по твердению наших образцов.

Результаты и обсуждение

На рисунке 3 показана изображения волокон, полученных методом импульсного электроспиннинга с помощью оптического микроскопа.

Кроме того, были исследованы свойства, такие как удельная поверхность, пористость и механические свойства. Эти характерные свойства были очень эффективны для разделения частиц. В результате рентгеновской дифракции, полученные волокна были в основном аморфными, но отличаются хорошими механическими свойствами.

На рисунке 4 приведена зависимость прочности образцов от содержания нановолокон в образце. Из рисунка видно, что с увеличением процентного содержания нановолокон в гипсе увеличивается прочность материала.

Проведены эксперименты с гипсом из разных месторождений (Актобе, Узбекистан,

коммерческий цемент. Из рисунка 4 видно, что с увеличением процентного содержания нановолокон в гипсе увеличивается прочность материала.

Для измерения прочности полученные образцы испытали на гидравлическом прессе марки YIMC109NS. Из рисунка 5 видно, что прочность гипса с добавками волокна изменилась. Добавление волокон в гипс приводит к быстрому твердению наших образцов.

Результаты просвечивающего электронного микроскопа

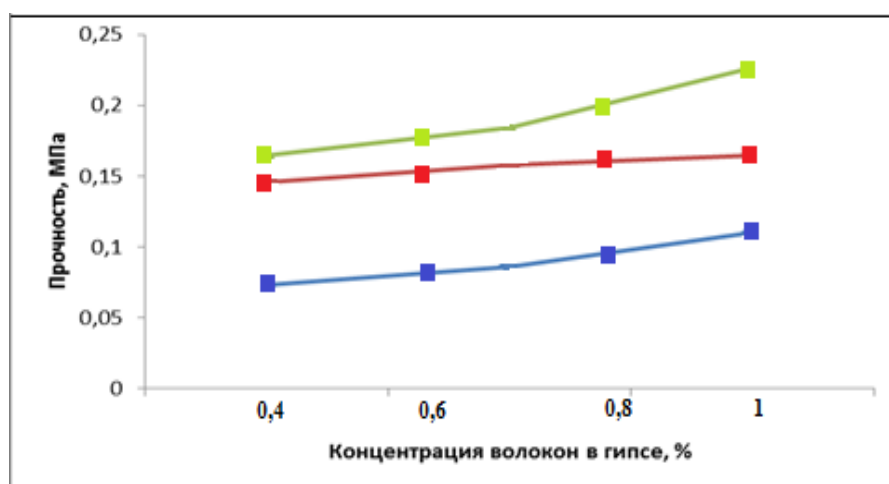
Гипс + 0,6 % волокна из ПММА

Поверхность образца плотно объёмные и встречаются чистые полупрозрачные обломки. Объёмные обломочные частицы составляют в диаметре от 50 до 500 нм. Эти нановолокна облегчает процесс гомогенного зародышеобразования. В образце чаще встречаются «полосы», реже точечные дефекты, что говорит о наличии преимущественно кристаллической структуры частиц (рисунок 6 и 7).

Из рисунка 7 видно, что в образце А больше встречаются моно кристаллики, и структура гипса монокристаллическая. А в образце В встречаются крупные поли кристаллики, и структура поликристаллическая, поэтому объём образца плотный.



Рис. 3 – Изображения волокон в гипсе полученных методом импульсного электроспиннинга с помощью оптического микроскопа



1 – 0,4 %, 2 – 0,6 %, 3 – 0,8 %, 4 – 1 % короткого волокна

Рис. 4 – Зависимость прочности гипса в зависимости от концентрации волокна.



а



б

а – без добавки волокон,
б - с добавлением волокон после механического воздействия при давлении 9,182 кН

Рис. 5 – Изображения гипса

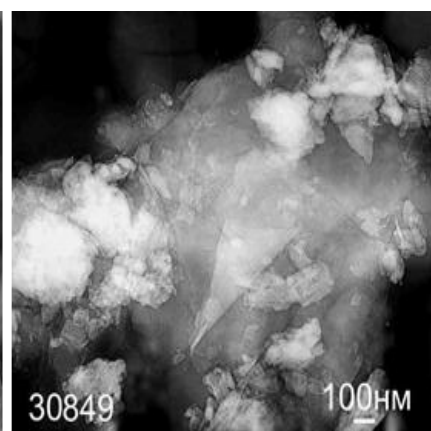
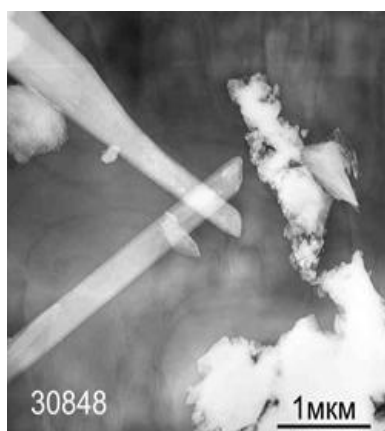


Рис. 6 – Изображения гипса с добавлением волокон (гипс + 0,6% волокна из ПММА) полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

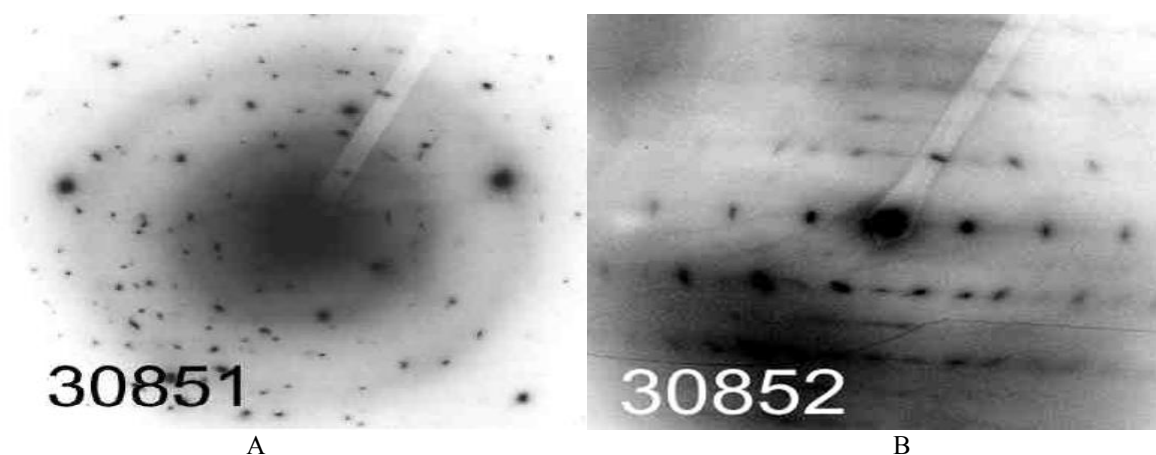


Рис. 7 – Изображения гипса с добавлением волокон полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа в режиме дифракций

Исследования проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM 100CX, при ускоряющем напряжении 100 кВ, методом сухого препарирования. Сетка медно-палладирования, угольная подложка. В монокристалле точечные рефлексы говорят о том, что пучок падает на достаточно крупную кристаллическую плоскость. В поликристаллическом объекте пучок отражается от маленькой площадки, поэтому рефлекс слабый. Но в поликристаллическом объекте кристалликов много, расположены они под разными углами и поэтому отражения сливаются в кольца. Интенсивность отражений зависит от числа частиц (площадок с одинаковыми hkl). Расстояния между одинаковыми рефлексами hkl измерены на оптическом микрометре ИЗА – 2. Эталон служил алюминий. Образование сплошных линий – отражений могут быть Муровыми картинками. Их образование связаны с повышением плотности образца в одном из направлений hkl .

Также установлено, что дисперсное армирование волокнами увеличивает прочность на сжатие и изгиб. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что дисперсное армирование коротких нано волокон позволяет получить материалы с более долговечными эксплуатационными показателями.

Выводы

1. Получены нано волокон на основе ПММА с использованием модифицированной установки электроспиннинга. Полученные волокна исследовались оптическим микроскопом.

2. Установлено, что небольшие содержание нано волокон 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 % ПММА увеличивает прочность гипса на 11; 20; 30; 43 % соответственно и резко увеличивается пластичность гипса.

3. Выявлено, что скорость подачи воздуха влияет на скорость выхода волокон.

Литература

1. А.Ф. Бурьянов, В.Б. Петропавловская, Т.Б. Новиченкова. Малоэнергоёмкие гипсовые материалы и изделия на основе отходов промышленности // Строительные материалы. 2006. № 7. С. 16–17.
2. В.В. Белов. Современные эффективные гипсовые вяжущие, материалы и изделия: научно-справочное издание / В.В. Белов, А. Ф.Бурьянов, В.Б. Петропавловская. — Тверь: ТГТУ, 2007. 215 с.
3. О возможности формирования кристаллизационных структур на основе двугидрата сульфата кальция /А.Ф. Полок, И.М. Ляшкевич, В.В. Бабков и др. Известия вузов. - 1987. -№ 10.-С. 60.
4. И.М. Ляшкевич. О возможности формирования кристаллизационных структур на основе двугидрата сульфата кальция / И.М. Ляшкевич, Г. С. Раптунович, А. Ф. Полок // Известия вузов. 1985. -М 12. -С. 55-59.
5. Л. Цимерманис, М.С. Гаркави, А.В. Долженков. Формирование структуры и схема структурных состояний твердеющей системы гипс-вода // Известия вузов. Строительство и архитектура. 1991. № 5. С. 144–145.
6. Н.А. Колкатаева. Водостойкость гипсополимерных композиций. Современное со-

стояние и перспективы развития строительного материаловедения. Материалы VII Академических чтений отделения строительных наук РААСН. Самара. 2004. 220 с.

7. С.П. Сивков. Производство и применение редиспергируемых полимерных порошков: современное состояние и перспективы развития // Сборник докладов III Международного совещания по химии и технологии цемента. Москва. 2009. С. 8–13.

8. M.H. Gabr, N.T. Phong, K. Okubo, K. Uzawa, I. Kimpara. Thermal and mechanical properties of electrospun nano-celullose reinforced epoxy nanocomposites. *Polymer Testing*, 37, 51–58. doi:10.1016/j.polymertesting.2014.04.010.

9. Инновационный патент РК. № 87435, 14.05.2014.

10. Инновационный патент РК. № 84488, 30.07.2013.

11. Е.Т. Алиев, Б.М. Дабынов, З.Г. Оспанова З.А. Мансуров. Разработка установок импульсного и лазерного электроспиннинга для получения наноразмерных волокон. Труды международной конференции «Combustion and plasmachemistry». Алматы, 2013. С. 76-80.

12. Е.Т. Алиев, Б.М. Дабынов, З.Г. Оспанова, З. А. Мансуров. Разработка установок импульсного электроспиннинга и получение волокон микронной длины. Труды II Международ. науч. конф. «Высокие технологии – залог устойчивого развития». Алматы, 2013. С. 174-178.

13. Ж.К. Елемесова, Д.У. Бодыков, Б.М. Дабынов, У.С. Мусабеков, Е.Т. Алиев, З.А. Мансуров. Повышение прочности композиционных материалов (гипс, бетон) путем добавок наноразмерных 3D волокон. VIII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов/Наноинженерия». Алматы. 17-19 сентября. С. 171-174.

INCREASING THE STRENGTH OF PLASTER BY THE ADDITION OF NANOSCALE FIBERS

D.U.Bodykov, Zh.K.Yelemessova, E.T.Aliyev, Z.A.Mansurov

Abstract

The results of the study to increase the strength of the plaster by the addition of nanoscale fibers of the polymer polymethyl methacrylate and cellulose acetate produced by pulsed electrospinning. Small additions 0,4 - 1,0 % nanoscale polymer fibers increases the strength of plaster from 20 % to 43 %.

Keywords: Nanoscale fibers, electrospinning. voltage

ГИПСТІҢ БЕРІКТІЛІГІН НАНОӨЛШЕМДІ ТАЛШЫҚТАРДЫ ҚОСУ АРҚЫЛЫ АРТТЫРУ

Д.Ө.Бодықов, Ж.К.Елемесова, Е.Т.Алиев, З.А.Мансұров

Аннотация

Мұнда импульсты электроспиннинг әдісімен полиметилметакрилат және ацетат целлюлоза полимерінен алынған наноөлшемді талшықтардың гипс беріктігінің артуына әсері зерттеліп көрсетілген. Нано өлшемді талшықтардың 0,4 – 1,0 % қоспасы гипстің беріктілігін 20 - 43 % - ға арттырды.

Түйінді сөздер: Нано өлшемді талшықтар, электроспиннинг