

ФРАКТАЛЬНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДОПИРОВАННЫХ УНТ

© 2013 Л. А. Битюцкая¹, П. А. Головинский², Д. А. Жукалин¹,
Е. В. Алексеева², С. В. Авилов¹, А. Н. Лукин¹

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006, Воронеж, Россия

² Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20-летия Октября 84, 394006, Воронеж, Россия

Аннотация: При исследовании раннего структурообразования в дисперсных гидратированных системах на основе ионогенных реагентов, допированных углеродными нанотрубками (УНТ): $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, портландцемент – $\text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, выявлено, что ядра коагуляции имеют характеристическую фрактальную морфологию. Методом ИК-спектроскопии для фрактальных агрегатов обнаружено слабое взаимодействие ионного реагента и УНТ. Для интерпретации экспериментальных данных использован метод итерированных аффинных преобразований.

Ключевые слова: дисперсность, гидратация, коллоидный, коагуляция, гетерогенность, самоорганизация, фрактал, аффинность, преобразование, наноккомпозиты, допирование, углеродные нанотрубки

ВВЕДЕНИЕ

Минеральные дисперсные и ультрадисперсные системы, используемые для создания минеральных композитов, представляют собой сложные гетерофазные системы, структура которых зависит от концентрации компонентов, размеров и формы дисперсных частиц, толщины жидких прослоек, межчастичных расстояний и внешних воздействий [1, 2].

Параметрическая сложность дисперсных систем возрастает при наномодифицировании. В последнее время для наномодифицирования используются углеродные наноматериалы — УНТ, фуллерены и их производные. При оценке результатов допирования актуален выбор методики наномодифицирования, определяющей успех и достоверность результата. Допирование дисперсных систем УНТ часто проводят по классической методике добавкой сухого допирующего материала с заданной весовой концентрацией. Однако при таком способе введения нанодобавок возникает проблема равномерного распределения УНТ в объеме дисперсной фазы [3, 4]. И как результат — слабое проявление или отсутствие эффектов допирования. Наиболее достоверные результаты при создании наноккомпозитов получают при использовании суспензий УНТ в воде и органических жидкостях с

добавками ПАВ [5]. Такой способ внесения УНТ позволяет также решить ключевую проблему формирования наноккомпозитов: идентификацию раннего структурообразования наноккомпозитного материала, допированного УНТ как результата самоорганизованного процесса [6, 7].

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование и моделирование раннего структурообразования высококонцентрированных минеральных дисперсных систем, допированных УНТ, полученных из коллоидных растворов. Для интерпретации экспериментальных результатов предлагается фрактальный подход, используемый для описания структур и явлений переноса в самоорганизованных системах [7—9].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения раннего структурообразования минеральных вяжущих веществ при допировании УНТ в качестве исходных объектов исследования были выбраны типичные фазы сухой строительной смеси (ССС): чистые компоненты марки х.ч. — двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; гипс $\text{CaSO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$; механоактивированный диоксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ и сложная полиминеральная дисперсная композиция — механоактивированный портландцемент $\cdot m(\text{H}_2\text{O})$, соответ-

ствующий требованиям ГОСТ10178-85, с преобладанием по химическому составу оксида кальция CaO (64,27 %), и оксида кремния SiO_2 (19,97 %). Эти ионогенные компоненты легко гидратируют и являются вяжущими. Для допирования использовались УНТ, полученные электро-дуговым методом.

Исследование коагуляции и структурирования при допировании минеральных компонентов углеродными нанотрубками (УНТ) проводилось в гомогенной среде смешением разбавленных коллоидных растворов исходных веществ с последующим испарением диспергирующей среды — воды.

Исходные минеральные компоненты предварительно измельчались в агатовой ступке и фракционировались через металлочные сита до удельных поверхностей $S_{уд} \approx 300 \text{ кг/м}^2$. Разбавленные водные коллоидные растворы диоксида кремния, двухкальциевого силиката, гипса и портландцемента приготавливались из активированных порошков методом седиментации. Коллоидная водная взвесь УНТ приготавливалась предварительным ультразвуковым диспергированием взвеси на диспергаторе УЗДН-2Т в течение 2 минут с последующей седиментацией крупных агрегатов в течение 24 часов.

Размер частиц в разбавленных коллоидных растворах минеральных компонентов контролировался методом динамического и статического рассеяния света на спектрометре PhotoCore Complex. Коллоидные растворы представляли собой полидисперсные системы со средним размером частиц 200 нм и содержанием наноагрегатов: $\text{SiO}_2 \sim 2 \text{ нм}$ (18 %); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \sim 2 \text{ нм}$ (27 %); $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \sim 4 \text{ нм}$ (53%); ПЦ500-ДО $\sim 2 \text{ нм}$ (23 %).

Смесь коллоидных растворов минеральных компонентов и УНТ наносилась на полированные монокристаллические кремниевые подложки. В процессе испарения диспергирующей среды (воды) при $T = 293 \text{ К}$ происходил переход разбавленного коллоидного раствора в высококонцентрированную дисперсную систему [1, 10]. Морфология слоев самопроизвольно образованных структур изучалась методами оптической (NU-2E) и электронной микроскопией (JOEL JSM-6380). ИК спектроскопия осуществлялась на приборе BRUKER.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение самопроизвольного структурирования из смеси коллоидных растворов минеральный компонент — УНТ проводилось сравнением со структурированием исходных коллоидных растворов. При одинаковых условиях формирования микроструктура всех исходных минеральных компонентов представляла конгломерат дисперсных частиц с характерной морфологией исследуемых реагентов (рис. 2—5 *a*), а микроструктура УНТ представляет собой совокупность хаотических фрактальных агрегатов типа Витена-Сандерра (рис. 1) [8].

При критической концентрации УНТ в коллоидных смесях систем $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, портландцемент — $\text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$ происходит неклассический тип взаимодействия компонентов. Это взаимодействие сопровождается двумя эффектами — диспергированием минерального компонента и образованием композитных фрактальных структур

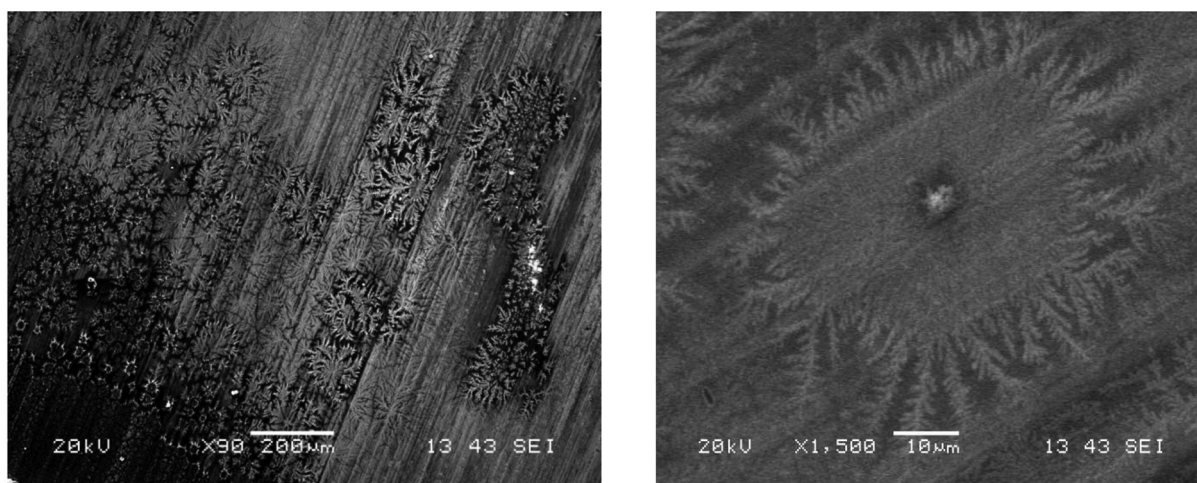


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение фрактальных кластеров УНТ, агрегированных на подложке монокристаллического кремния

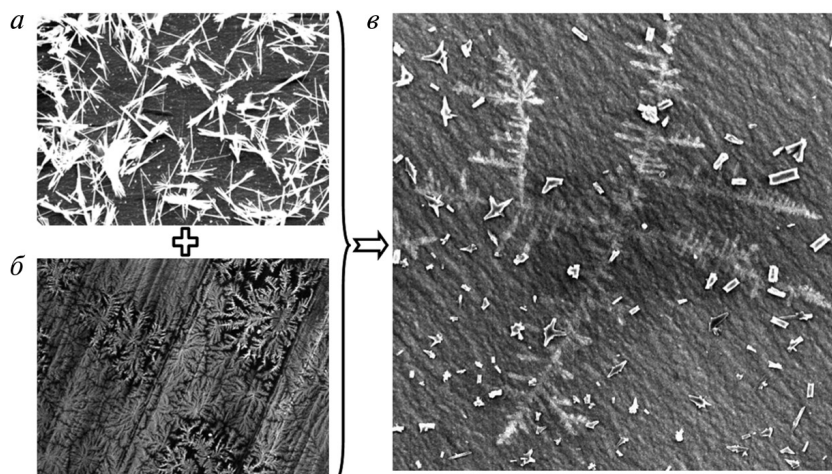


Рис. 2. Электронномикроскопическое изображение фрактального ядра коагуляции в дисперсной системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$ на подложке кремния: *а* — исходные микрокристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$; *б* — фрактальные кластеры УНТ; *в* — фрактальный кластер композита $\text{CaSO}_4 \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot k(\text{УНТ})$

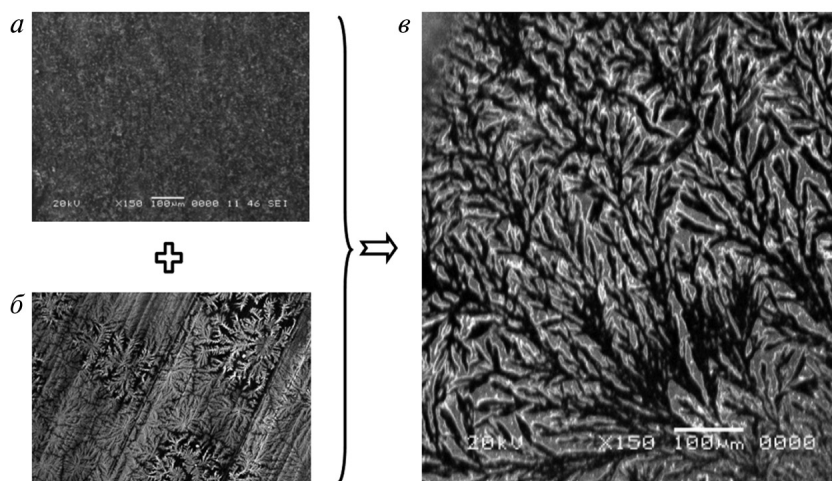


Рис. 3. Электронномикроскопическое изображение фрактального ядра коагуляции в дисперсной системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$: *а* — исходный механоактивированный гидратированный диоксид кремния, $S_{\text{уд}} = 300 \text{ кг/м}^2$; *б* — фрактальные кластеры УНТ; *в* — фрактальный кластер композита $\text{SiO}_2 \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot k(\text{УНТ})$

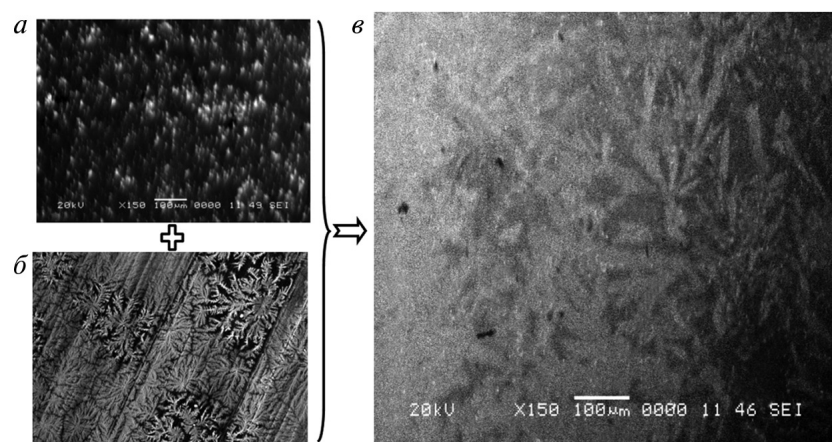


Рис. 4. Электронномикроскопическое изображение фрактального ядра коагуляции в дисперсной системе $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$: *а* — исходный гидратированный двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$; *б* — фрактальные кластеры УНТ; *в* — фрактальный кластер композита $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{УНТ}$

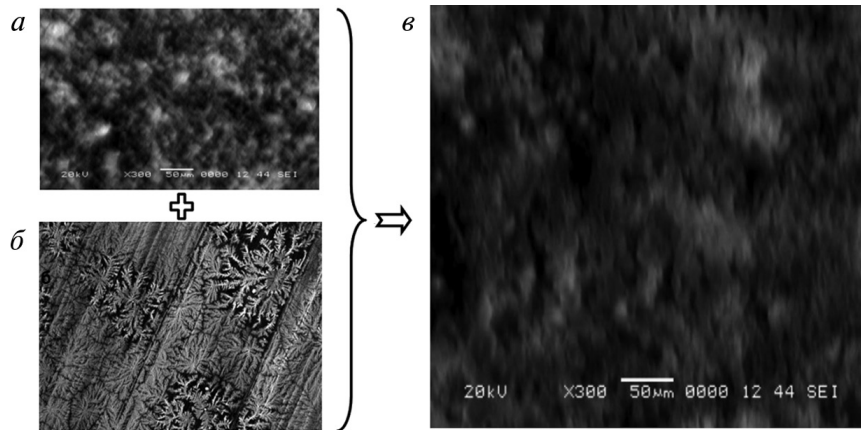


Рис. 5. Электронномикроскопическое изображение фрактального ядра коагуляции в дисперсной системе портландцемента – H_2O – УНТ, $S_{уд} = 500 \text{ кг/м}^2$: а — исходный механоактивированный дисперсный гидратированный портланд-цемент; б — фрактальные кластеры УНТ; в — волокнистая структура нанокompозита портландцемент $\times m (H_2O) \times k (УНТ)$.

$CaSO_4 \cdot m (H_2O) \cdot k (УНТ)$, $SiO_2 \cdot m (H_2O) \cdot k (УНТ)$, $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O \cdot УНТ$, портландцемент $\cdot m (H_2O) \cdot k (УНТ)$. Каждая из композитных фрактальных структур имеет свою характеристическую топологию: для систем $CaSO_4 - H_2O - УНТ$, $SiO_2 - H_2O - УНТ$, $2CaO \cdot SiO_2 - H_2O - УНТ$ – дендритные структуры различного типа (рис. 2–4 в), а для системы портландцемент – H_2O – УНТ – упорядоченная волокнистая структура (рис. 5 в). В формировании такого рода структур определяющую роль играет способность УНТ к фракталообразованию и к взаимодействию с ионогенными реагентами. На ИК-спектрах изучаемых нанокompозитных фрактальных систем (рис. 6) обнаружены новые пики в спектральной области 3,43–4,32 мкм, что подтверждает наличие слабого взаимодействия между УНТ и ионогенными реагентами.

Обнаруженные пространственные преобразования фрактальных структур ядер коагуляции дисперсных систем при допировании УНТ не описываются в рамках классической теории структурообразования. Такие переходы можно формально осуществить методом итерированных аффинных преобразований [11]. Используем возможность описывать фрактальные объекты методом системы итерированных функций.

Представим пространство формирования фрактала в виде квадратной области, тогда действие аффинных преобразований наглядно представляется в виде ее отображений. В качестве примера, на рис. 7 представлены отображения единичного квадрата после применения следующих матриц аффинного преобразования:

$$T_1(x, y) = \begin{pmatrix} 0,25 & 0 \\ 0 & 0,25 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,125 \\ 0,375 \end{pmatrix}$$

$$T_2(x, y) = \begin{pmatrix} 0,25 & 0 \\ 0 & 0,25 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,375 \\ 0,625 \end{pmatrix}$$

$$T_3(x, y) = \begin{pmatrix} 0,25 & 0 \\ 0 & 0,25 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,625 \\ 0,375 \end{pmatrix}$$

$$T_4(x, y) = \begin{pmatrix} 0,25 & 0 \\ 0 & 0,25 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,375 \\ 0,125 \end{pmatrix}$$

$$T_5(x, y) = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 \\ 0 & 0,5 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,25 \\ 0,25 \end{pmatrix}$$

Для моделирования агрегации УНТ в качестве прототипа был выбран фрактальный агрегат с пятью ветвями (рис. 1). Пространство формирования на всех масштабах состоит из шести областей, расположенных относительно друг друга как пять элементов вокруг центрального и повернутых как на вершинах, так и в центре правильного пятиугольника (рис. 8 а). Аналогично можно моделировать другой тип фрактального кластера, экспериментально наблюдаемый для композита $CaSO_4 \cdot m (H_2O) \cdot k (УНТ)$ (рис. 2 в). Для этого случая система аффинных преобразований задает пять ортогонально ориентированных областей (рис. 7). Результатом итерационного процесса изменения положения точки такими аффинными преобразованиями будет являться идеальный фрактальный объект (рис. 8 б).

Если внести в коэффициенты матриц аффинного преобразования малые случайные отклонения, получатся регулярные фрактальные объекты с не-

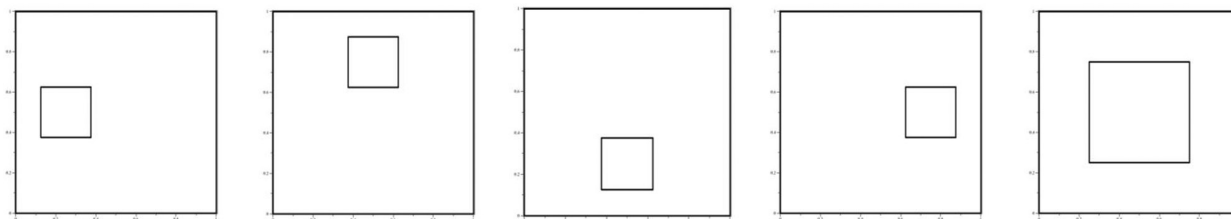


Рис. 7. Аффинные отображения, задающие взаимно-ортогональное расположение областей формирования фрактала

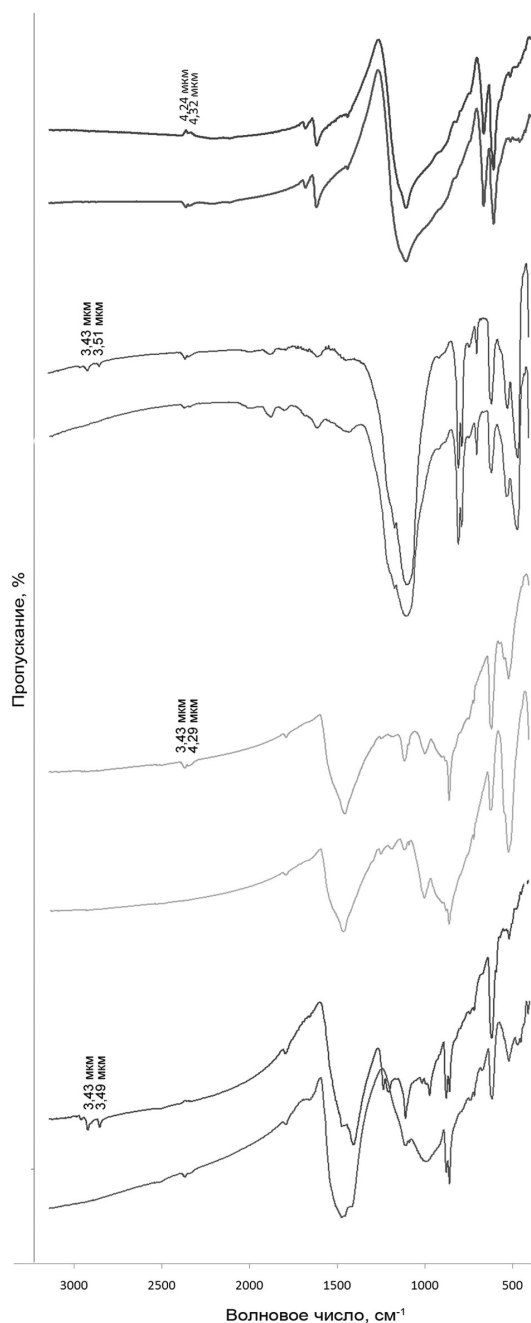
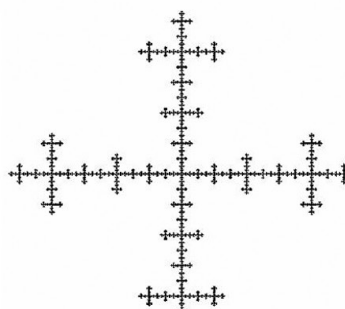


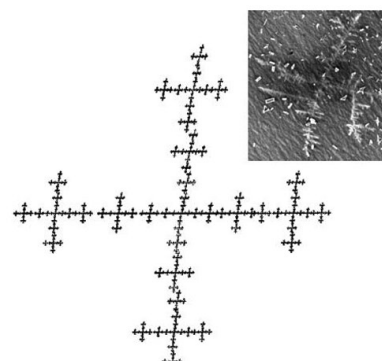
Рис. 6. ИК-спектры дисперсных минеральных систем, допированных УНТ: *a* — сульфат кальция $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$; *б* — $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$; *в* — $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$; *г* — портландцемент — $\text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$



a



б



в

Рис. 8. Представление фрактальных структур методом итерированных аффинных преобразований; *a* — агрегация УНТ; *б* — идеальная структура (тип $\text{CaSO}_4 \cdot m (\text{H}_2\text{O}) \cdot k (\text{УНТ})$); *в* — дефектная структура (тип $\text{CaSO}_4 \cdot m \text{H}_2\text{O} \cdot k (\text{УНТ})$)

большими деформациями, схожие по строению с реальными (рис. 8 а и рис. 8 в).

ВЫВОДЫ

Разработана методика получения из коллоидных растворов и идентификации ядер коагуляции в гидратированных дисперсных системах при допировании УНТ.

Для дисперсных гидратированных систем на основе ионногенных реагентов, допированных УНТ: $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, портландцемент – $\text{H}_2\text{O} - \text{УНТ}$, выявлено, что ядра коагуляции имеют характеристические фрактальные морфологии.

Топология фрактальных агрегатов для каждой из полученных структур определяется природой ионногенного реагента и фрактальностью агрегатов УНТ.

Методом ИК-спектроскопии для фрактальных агрегатов обнаружено появление новых пиков в спектральной области 3,43—4,32 мкм, свидетельствующих о наличии слабого взаимодействия ионного реагента и УНТ.

Топология обнаруженных фрактальных структур описывается в приближении модели итерированных аффинных преобразований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урьев Н. Б. Высококонтентрированные дисперсные системы // М.: Химия, 1980. — 320 с.

2. Полак А. Ф., Бабков В. В., Андреева Е. П. Твердение мономинеральных вяжущих веществ // ФА: Башк. КН. Изд-во, 1990. — 216 с.

3. Кривцов Е. Е., Никулин Н. М., Ясинская Е. В. Исследование характеристик нано-модифицированных сухих строительных смесей // Инженерно-строительный журнал, 2011, № 2. — С. 29—32.

4. Габидуллин М. Г., Хузин А. Ф., Сулейманов М. Н., Тогулев П. Н. Влияние нанодобавки наномодификатора на основе углеродных нанотрубок на прочность цементного камня // Строительные материалы и изделия. Известия КазГАСУ, 2011, № 2(16). -С.185-189.

5. Hilding J., Grulke E. A., Zhang Z. G., Lockwood F. J. Disp. Sci. and Tech., 24, #1, P. 107.

6. Битюцкая Л.А., Жукалин Д.А., Зиборов И.А. Нелинейные динамические процессы и структуры при формировании гибридных неорганических биоматериалов на основе УНТ // XI Международная научно-техническая конференция «Кибернетика и высокие технологии XXI века» // Т.1, 2010. — С. 238—242.

7. Алексеева Е. В., Бобрышев А. Н., Воронов П. В. и др. // Структурно-реологические свойства дисперсно-зернистых систем // Воронежский ГАСУ. 2010. — 196 С.

8. Смирнов Б.Ф. Физика фрактальных кластеров // М.: Наука, 1991. — 134 С.

9. Волощук В. М. Кинетическая теория коагуляции / Л: Гидрометеиздат, 1984. — 284 С.

10. Ребиндер П. А. Избранные труды // М.: Наука, 1978. — 371 с.

11. Кроновер Р. М. Фракталы и хаос в динамических системах// М.: -Постмаркет (точные и технические науки), 2000. — 350 С.

Битюцкая Лариса Александровна — к.х.н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Головинский Павел Абрамович — д.ф.-м.н., профессор кафедры инноватики и строительной физики ВГА-СУ; e-mail: golovinski@bk.ru, тел.: (473) 2607283

Жукалин Дмитрий Алексеевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ; e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Алексеева Елена Валериевна — старший преподаватель кафедры физики и химии ВГАСУ; e-mail: alenaalekseewa@mail.ru

Авилов С. В. — магистрант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ; e-mail: slava_avilov@hotmail.com

Лукин Анатолий Николаевич — к.ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела и нано-структур ВГУ; e-mail: alukin43@mail.ru

Bityutskaya Larisa A. — PhD, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics of the Voronezh State University; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Golovinski Pavel A. — PhD, Department of Innovation and Building Physics of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; e-mail: golovinski@bk.ru

Zhukalin Dmitri A. — Graduate, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics of the Voronezh State University; e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Alekseeva Elena V. — Senior teacher, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; e-mail: alenaalekseewa@mail.ru

Avilov Svyatoslav V. — Master, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics of the Voronezh State University; e-mail: slava_avilov@hotmail.com

Lukin Anatoly N. — PhD, Department of Solid State Physics and Nanostructures of the Voronezh State University; e-mail: alukin43@mail.ru