

Г.А. САВЧЕНКОВА, директор, Т.А. АРТАМОНОВА, заместитель директора по НИР и развитию (abris@zgm.ru), О.В. ШАШУНЬКИНА, начальник НТЦ

ООО «Завод герметизирующих материалов» (606008, г. Дзержинск, Нижегородская обл., ул. Менделеева, корп. 1058)

Исследование свойств наномодифицированного материала серии Абрис

Приведены результаты исследований свойств наномодифицированного изоляционного материала серии Абрис, представляющего собой полимерную композицию на основе синтетических каучуков, минеральных наполнителей, пластификатора и углеродных нанотрубок. Установлено, что наиболее сильное влияние углеродные нанотрубки в полимерной композиции на основе синтетических каучуков оказывают на электрические свойства и механическую прочность наномодифицированного материала. Полученные данные показывают перспективность проведения дальнейших работ с углеродными нанотрубками с целью повышения эффективности материалов и изделий, поглощающих электромагнитное излучение.

Ключевые слова: полимерная композиция, углеродные нанотрубки, прочность, электропроводность, защита от электромагнитного излучения.

Для цитирования: Савченкова Г.А., Артамонова Т.А., Шашуныкина О.В. Исследование свойств наномодифицированного материала серии Абрис // *Строительные материалы*. 2018. № 6. С. 63–66.

G.A. SAVCHENKOVA, Director, T.A. ARTAMONOVA, Deputy Director for research and development, (abris@zgm.ru), O.V. SHASHUNKINA, Head of the Scientific and technical center
ООО «Sealing Materials Plant» (1058, Mendeleeva Street, Dzerzhinsk, 606008, Nizhny Novgorod Region, Russian Federation)

Research in Properties of a Nano-Modified Material of Abris Series

Results of the study of properties of the nano-modified material of Abris series, which is a polymer composition on the basis of synthetic rubbers, mineral fillers, a plasticizer, and carbon nano-tubes, are presented. It is established that the most strong influence of carbon nano-tubes in the polymer composition on the basis of synthetic rubbers is on the electrical properties and mechanical strength of the nano-modified material. The data obtained show the perspectivity of conducting further works with nano-tubes with the purpose to increase the efficiency of materials and products absorbing the electro-magnetic radiation.

Keywords: polymeric composition, carbon nano-tubes, strength, electrical conductivity, protection against electro-magnetic radiation.

For citation: Savchenkova G.A., Artamonova T.A., Shashunkina O.V. Research in properties of a nano-modified material of Abris series. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 6, pp. 63–66. (In Russian).

Среди различных путей улучшения свойств полимерных строительных материалов наиболее эффективным может стать тонкодисперсное нанонаполнение, направленное на улучшение структуры и свойств самой полимерной матрицы [1–5].

В последние годы наблюдается значительный прогресс в области исследований и разработки полимерных нанокомпозитов. Применение для модификации полимеров наночастиц различной природы в крайне небольших количествах (до 5 мас. %) позволило существенно улучшить целый ряд свойств полимерных композиций — деформационно-прочностные, газобарьерные свойства, огнестойкость, электрическую и теплопроводность [6].

Согласно различным исследованиям углеродные нанотрубки (УНТ) выделяют как наиболее перспективный вид модификатора, позволяющий создавать материалы с принципиально новыми или значительно улучшенными свойствами [7–9]. Открытые в 90-х гг. XX в. УНТ обладают сами по себе уникальными характеристиками: большой прочностью в сочетании с высокими значениями упругой деформации, хорошей электропроводностью и адсорбционными свойствами, способностью к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, химической и термической стабильностью и т. д. Внедренные в полимерную матрицу УНТ обеспечивают ее электро- и теплопроводность, их можно рассматривать как нанопроводники. УНТ увеличивают проводимость в сотни раз сильнее обычных добавок, используемых для повышения проводимости материалов. Благодаря введению даже в очень малых количествах УНТ формируется объемная электропроводная структура, проводимость которой гораздо выше, чем при использовании традиционных сажевых добавок [10].

Fine filling and nano filling, aimed at improving the structure and properties of the polymer matrix itself can be the most effective ways among the various ways to improve the properties of polymer construction materials [1–5].

In recent years, there has been significant progress in the research and development of polymer nanocomposites. Application for modification of polymers of nanoparticles of different nature in extremely small quantities (up to 5 wt. %) made it possible to significantly improve a number of properties of polymer compositions — deformation-strength, gas barrier properties, fire resistance, electrical and thermal conductivity [6].

According to various studies in recent years, carbon nanotubes (CNTs) are identified as the most promising type of filler, allowing the creation of materials with fundamentally new or significantly improved properties [7–9]. Discovered in the 90-ies of the last century CNTs possess unique characteristics: high strength in combination with high values of elastic deformation, good electrical conductivity and adsorption properties, and the ability to cold emission of electrons and the accumulation of gases, chemical and thermal stability, etc. Introduced into the polymer matrix CNT provide its electrical and thermal conductivity, they can be considered as nanowire. CNT increases conductivity hundreds of times stronger than conventional additives used to increase the conductivity of materials. Due to this, CNT forms a volumetric conductive structure with the introduction even in very small quantities, which allows to achieve the conductivity of polymers with a significantly smaller share of CNT compared to traditional soot additives [10].

It is known that polymer composites (PC) with conductive fillers are attractive for problems of electromagnetic protection. The ability of the medium to absorb electromagnetic

Показатель Indicator	Характеристики материала Абрис РЗтп-01 Parameters of Abris RZtp-01				
Содержание УНТ, мас. % The content of CNTS, % (by weight)	–	1	2	3	6
Технология изготовления Manufacturing technology	Смешение на вальцах Mixing in rollers				
Условная прочность при растяжении, МПа Conditional tensile strength, MPa	0,83	0,91	0,988	1,2	2,97
Относительное удлинение при разрыве, % Elongation at break, %	92	67	60	48	28
Гибкость, 20°C, радиус закругления бруса 15 мм Flexibility, 20°C, the radius of curvature of the beam 15 mm	Трещин нет No cracks	Трещин нет No cracks	Трещин нет No cracks	Микротрещины Micro cracks	Трещины Cracks
Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	2,4	2,37	2,35	2,36	2,37
Значение свинцового эквивалента при напряжении на рентгеновской трубке 100 кВ, мм Pb. Толщина материала 2 мм The value of lead equivalent at the voltage on the x-ray tube 100 kV, mm Pb. Material thickness 2 mm	0,29	–	–	–	0,28
Диэлектрическая проницаемость ϵ при 20°C Dielectric permittivity, ϵ , at 20°C	5,91	7	9,39	13,81	–1,35
Тангенс угла диэлектрических потерь The tangent of an angle dielectric losses	0,02	0,038	0,126	0,499	138,7
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20°C, Ом·см Specific volumetric electrical resistance at 20°C, Ohm·cm	$1,3 \times 10^4$	1×10^4	$2,8 \times 10^4$	$1,8 \times 10^4$	$1,2 \times 10^3$

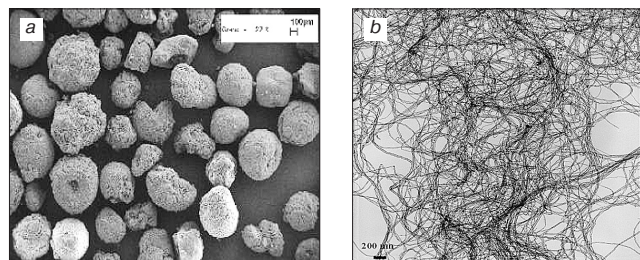
Известно, что полимерные композиты (ПК) с проводящими наполнителями являются перспективными для задач электромагнитной защиты. Способность среды поглощать электромагнитное излучение определяется ее электрическими и магнитными свойствами, к которым относятся удельная электропроводность, диэлектрическая и магнитная проницаемость. Поглощение электромагнитной энергии происходит за счет диэлектрических, магнитных потерь и потерь на проводимость, которые пытаются максимизировать для достижения максимума эффективности экранирования [11, 12].

ООО «Завод герметизирующих материалов» специализируется на выпуске продукции, предназначенной для защиты различных объектов от негативного воздействия окружающей среды. В линейке выпускаемой продукции наряду с герметиками представлена продукция с радио- и радиационно-защитными свойствами: материал для защиты от электромагнитных излучений Абрис ЭМИ ТУ 2291-013-52471462–2009 и радиационно-защитный материал Абрис РЗ ТУ 6990-012-52471462–2009.

Целью настоящей работы явилось исследование физико-механических, электрофизических, защитных свойств полимерного композиционного материала серии Абрис с углеродными нанотрубками в зависимости от их содержания.

В качестве нанокompонента применялись многослойные углеродные нанотрубки корпорации Arkema (Франция), полученные методом плазменно-дугового низкотемпературного пиролиза. Углеродные нанотрубки (рисунок, а) представляют собой агрегаты в виде пористых глобул размерами 400–900 мкм. Единичные УНТ длиной от 1 до 15 мкм имеют внешний диаметр от 10 до 15 нм (рисунок, б). Средняя насыпная плотность гранулята составляет 50–150 кг/м³ [13].

В качестве полимерной матрицы для получения образцов использовали композиции на основе синтетических каучуков общего назначения. В систему вводили минеральные наполнители. Композиции, состоящие из синтетических каучуков, пластификатора, минеральных наполнителей и углеродных нанотрубок смешивали на



Внешний вид гранул многослойных УНТ при увеличении $\times 100$ (а); скопление УНТ при увеличении $\times 5 \cdot 10^4$ (б)

Appearance of granules of multilayer CNTs at an increase of $\times 100$ (a), and the accumulation of CNTs with an increase of $\times 5 \cdot 10^4$ (b)

netic radiation is determined by its electrical and magnetic properties, which include electrical conductivity, dielectric permittivity and magnetic permeability. The absorption of electromagnetic energy is due to dielectric, magnetic and conductivity losses, which are trying to maximize the maximum screening efficiency [11, 12].

“Sealing Materials Plant” LLC specializes in materials production intended for protection of various objects from negative impact of environment. We produce both sealants and products having radiation – protective properties: material for protection against electromagnetic radiation Abris EMI TU 2291-013-52471462–2009 and radiation-protective material Abris RZ TU 6990-012-52471462–2009. The aim of this work is to study the physical, mechanical, electro-physical, protective properties of polymer composite materials Abris with carbon nanotubes depending on their content.

As a nanocomponent, multilayer carbon nanotubes of Arkema Co. (France), which were obtained by plasma arc low-temperature pyrolysis, were used. Carbon nanotubes (Fig. a) are aggregates in the form of porous globules with dimensions of 400–900 μm . Single CNTs with a length of 1 to 15 μm have an outer diameter of 10 to 15 nm (Fig. b). The average bulk density of the granulate is 50–150 kg/m³ [13].

вальцах по стандартной технологии. Испытания образцов изготовленных полимерных композитов, модифицированных УНТ, и оценка их технических и технологических параметров выполнялись стандартными методами. Полученные результаты представлены в таблице.

Проведенные исследования показали следующее:

- свойства полимерных композиций на основе синтетических каучуков общего назначения можно существенно изменять путем введения углеродных нанотрубок;
- по мере увеличения содержания углеродных нанотрубок в полимерной композиции на основе синтетических каучуков увеличивается их армирующее действие и электропроводность композиции;
- введение 6% углеродных нанотрубок в состав радиационно-защитного материала Абрис РЗтп-01 привело к значительному упрочнению состава – более чем в два раза, однако при этом снизились деформационные свойства композитов, при проведении испытаний на гибкость появились трещины;
- наиболее сильное влияние углеродные нанотрубки оказывают на электрические свойства наномодифицированного радиационно-защитного материала Абрис РЗтп-01, увеличивая электропроводность материала. При увеличении содержания углеродных нанотрубок до 6% увеличиваются показатели тангенса угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость и на порядок уменьшается показатель удельного объемного электрического сопротивления;
- показатель «свинцовый эквивалент» наномодифицированного радиационно-защитного материала Абрис РЗтп-01, характеризующий поглощение рентгеновского излучения, остался на уровне штатного.

Исследования показали перспективность проведения дальнейших работ с углеродными нанотрубками с целью повышения эффективности материалов, поглощающих электромагнитное излучение, а также разработки изделий комплексной радио- и радиационной защиты персонала и техники, работающих в условиях повышенного фона ионизирующего и электромагнитного излучения.

Список литературы

1. Шадрухин Д.А., Абдрахманова Л.А. Наномодификация карбамидного пенопласта // *Полимеры в строительстве*: Научный интернет-журнал. 2017. № 1 (5). С. 37–42.
2. Хозин В.Г., Старовойтова И.А., Майсурадзе Н.В., Зыкова Е.С., Халикова Р.А., Корженко А.А., Тринеева В.В., Яковлев Г.И. Наномодифицирование полимерных связующих для конструктивных композитов // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 4–10.
3. Хозин В.Г., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А. Закономерности совмещения поливинилхлоридных композиций с дисперсиями углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2018. № 1–2. С. 33–38.
4. Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Корженко А.А., Халикова Р.А., Зыкова Е.С. Структурообразование в органо-неорганических связующих, модифицированных концентратами многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 12–20.
5. Хозин В.Г., Абдрахманова П.А., Низамов Р.К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 25–33.
6. Хакимуллин Ю.Н., Курбангалеева А.Р. Наноконпози́ты на основе эластомеров // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 12. С. 78–81.

The compositions based on general-purpose synthetic rubbers were used as a polymer matrix for obtaining samples. Mineral fillers were introduced into the system. Compositions consisting of synthetic rubbers, plasticizer, mineral fillers and carbon nanotubes were mixed on rollers using standard technology. Tests of samples of the made polymeric composites modified by UNT, and an assessment of their technical and technological parameters were carried out by standard methods. The results are presented in the table.

Studies have shown that:

- the properties of polymer compositions based on General purpose synthetic rubbers can be significantly changed by introducing carbon nanotubes;
- as the content of carbon nanotubes in the polymer composition based on synthetic rubbers increases, their reinforcing effect and the conductivity of the composition increases.
- the introduction of a 6% carbon nanotubes to the radiation protective material Abris RZtp-01 has led to a significant hardening of the composition, more than 2 times, but at the same time decreased the deformation properties of the composites, when tested for flexibility, cracks;
- the strongest influence of the carbon nanotubes affect the electrical properties of nano-modified radiation-shielding material Abris RZtp-01. With an increase of carbon nanotubes up to 6% to the content, the performance of the dielectric loss tangent increases, the dielectric permeability decreases and the volume electrical resistance index decreases by an order of magnitude;
- the indicator “lead equivalent” nano-modified radiation-shielding material Abris RZtp-01 characterizing the absorption of x-ray radiation remained at the level of the staff.

The study indicators the prospects of further work with carbon nanotubes in order to improve the efficiency of materials that absorb electromagnetic radiation, as well as the development of complex radio products, and radiation protection of personnel and equipment operating in high background ionizing and electromagnetic radiation.

References

1. Shadruhin D.A., Abdrahmanova L.A. Nanomodification of carbamide foam. *Polimery v stroitel'stve: scientific Internet journal*. 2017. No. 1 (5), pp. 37–42. (In Russian).
2. Khozin V.G., Starovoitova I.A., Maisuradze N.V., Zykova E.S., Khalikova R.A., Korzhenko A.A., Trineeva V.V., Yakovlev G.I. Nanomodification of polymer binders for constructional composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 4–10. (In Russian).
3. Khozin V.G., Nizamov R.K., Abdrahmanova L.A. Regularities of combining polyvinyl chloride composites with carbon nanotubes dispersions. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 33–38. (In Russian).
4. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Korzhenko A.A., Khalikova R.A., Zykova E.S. Structure formation in organic-inorganic multiwall carbon nanotubes modified binders. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 12–20. (In Russian).
5. Khozin V.G., Abdrahmanov P.A., Nizamov R.K. Common concentration pattern of effects of construction materials nanomodification. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 25–33. (In Russian).
6. Hakimullin Yu.N., Kurbangaleeva A.R. Nanocomposites based on elastomers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2011. No. 12, pp. 78–81. (In Russian).



7. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Керене Я., Маева И.С., Хазеев Д.Р., Пудов И.А., Сеньков С.А. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 25–29.
8. Simone Musso, Jean-Marc Tulliani, Giuseppe Ferro, Alberto Tagliaferro Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites // *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69. Is. 11–12, pp. 1985–1990.
9. Thanongsak Nochaiya, Arnon Chaipanich Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. Is. 6, pp. 1941–1945.
10. Абрамов Г.В., Гаврилов А.Н., Пологино Е.А. Наноструктурированные полимеры с наполнителем из нанотрубок: современное состояние вопроса. *Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии»*. Томск. 2011. С. 361–362.
11. Гульбин В.Н., Колпаков Н.С., Горкавенко В.В., Чердынцев В.В. Разработка и исследование радио- и радиационно-защитных композиционных материалов // *Нанотехнологическое общество России*. <http://www.rusnor.org/pubs/articles/13666.htm>
12. Латыпова А.Ф., Калинин Ю.Е. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов // *Вестник ВГТУ*. 2012. № 6. С. 70–76.
13. Пудов И.А. Наномодификация портландцемента водными дисперсиями углеродных нанотрубок. Дисс... канд. техн. наук. Казань. 2013. 185 с.
7. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Buryanov A.F., Keriene Ya., Maeva I.S., Chazeev D.R., Pudov I.A., Senkov S.A. Applying multi-walled carbon nanotubes dispersions in producing autoclaved silicate cellular concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 25–29. (In Russian).
8. Simone Musso, Jean-Marc Tulliani, Giuseppe Ferro, Alberto Tagliaferro Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69. Is. 11–12, pp. 1985–1990.
9. Thanongsak Nochaiya, Arnon Chaipanich Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. Is. 6, pp. 1941–1945.
10. Abramov G.V., Gavrilov A.N., Pologno E.A. Nanostructured polymers filled with nanocarbon tubes: the current state of the matter. *Materials of the XVII International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists "Modern Techniques and Technologies"*. Tomsk. 2011, pp. 361–362. (In Russian).
11. Gul'bin V.N., Kolpakov N.S., Gorkavenko V.V., Cherdyncey V.V. Development and study of radio- and radiation-protective composite materials // *Nanotechnological Society of Russia*. <http://www.rusnor.org/pubs/articles/13666.htm>
12. Latypova A.F., Kalinin Yu.E. Analysis of promising radio-absorbing materials. *Vestnik VSTU*. 2012. No. 6. pp. 70–76. (In Russian).
13. Pudov I.A. Nanomodification of Portland cement with aqueous dispersions of carbon nanotubes. *Cand. Diss. (Engineering)*. Kazan. 2013. 185 p. (In Russian).



СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ВЫСТАВКИ

УралСтройИндустрия / Деревообработка / Недвижимость / Interior & Design expo

СТРОИТЕЛЬНЫЙ БИЗНЕС-ФОРУМ

25-28 СЕНТЯБРЯ
УФА 2018

ОРГАНИЗАТОРЫ:



БВК

ПОДДЕРЖКА:



СОДЕЙСТВИЕ:



www.stroybvk.ru
(347) 246-42-37, 246-42-38
e-mail: stroy@bvkexpo.ru



stroybvk stroyexpo.ufa
#БВК #стройБВК



ВАНХ ЭКСПО
г.Уфа, ул.Менделеева,158