

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет»**

«НОБЕЛЕВСКИЕ НАДЕЖДЫ КНИТУ - 2019»

Номинация «Химия»

Научно – исследовательская работа

**«ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ НАНОТРУБОК
ДЛЯ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ КЛЕЯ»**

Выполнили: Буланкина Анна и Алексеева Эмилия
Ученицы 11 класса,
МАОУ «Лицей №121 имени ГСС С.А.Ахтямова» Советского района г.Казани

Научные руководители:

Учитель биологии высшей категории Брекоткина И.В.,
доцент кафедры органической химии КНИТУ Шамсутдинова Л.П.

Казань, 2019

| | |
|--|----|
| Содержание | 2 |
| Введение | 3 |
| 1. Литературный обзор | 4 |
| 1.1 Углеродные нанотрубки | 4 |
| 1.1.1 Описание структуры наночастицы-нанотрубки | 4 |
| 1.1.2 История открытия нанотрубок | 5 |
| 1.1.3 Классификация нанотрубок | 6 |
| 1.1.4 Область применения нанотрубок | 7 |
| 1.2. Химический состав, свойства использованных видов клея | 8 |
| 1.3 «Обыкновенное чудо» современной химии | 9 |
| 2. Исследовательская часть | 11 |
| Заключение | 13 |
| Литературные источники | 14 |
| Приложение | 15 |

Введение

«Нанонаука» - это наука о веществах, состоящих из частиц размером от 1 до 100 нм и материалах, которые создают с использованием таких веществ. Наука имеет как фундаментальные, так и прикладные цели. Практическое применение нанонаука находит в нанотехнологии, то есть в разработке методов создания наноматериалов и молекулярных наноустройств. В настоящее время на основе наноструктур создается элементарная база нанoeлектоники и наносистемной техники, появляются новые материалы и устройства [1].

Углеродные нанотрубки с момента их открытия Инжимой в 1991 году стали объектом исследований во всем мире благодаря их уникальной структуре и целому ряду интересных свойств. Возможности их потенциального применения расширяются — от электроники и космической промышленности до медицины и строительной промышленности [2].

Модифицирование материалов углеродными многослойными нанотрубками открывает новые области их применения, что обуславливает **актуальность** исследовательской работы.

Гипотеза – модификация, различных по свойствам и составу, видов клея углеводородными нанотрубками приведет к усилению их прикладных (клеющих) свойств.

Объектом данного исследования являются нанотрубки углеродные TUBALL, их свойства и применение.

Предметами исследования являются модифицирование трёх видов клея, различных по свойствам и составу, углеродными нанотрубками и изучение их прикладных свойств.

Цель работы: исследовать свойства полученных видов клея после модификации их углеродными нанотрубками.

Задачи исследования:

- изучить теоретический материал по истории открытия, строению, свойствам и применению нанотрубок;

- изучить физико-химические свойства нанотрубок;
- проанализировать возможность использования нанотрубок в различных отраслях деятельности человека;
- провести работу по изучению клеящих свойств трёх видов клея, различных по свойствам и составу, после модификации его углеродными нанотрубками.

1. Литературный обзор

1.1 Углеродные нанотрубки

1.1.1 Описание структуры наночастицы-нанотрубки

Углеродные каркасные структуры - это большие молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода; это новая аллотропная форма углерода (в дополнение к давно известным: алмазу и графиту) [3].

Главная особенность этих молекул - это их каркасная форма: они выглядят как замкнутые, пустые внутри "оболочки". Самая знаменитая из углеродных каркасных структур - это фуллерен C_{60} (Рис.1а), абсолютно неожиданное открытие которого в 1985 году вызвало целый бум исследований в этой области (Нобелевская премия по химии за 1996 год была присуждена именно первооткрывателям фуллеренов Роберту Керлу, Гарольду Крото и Ричарду Смалли). В конце 80-х, начале 90-х годов, после того как была разработана методика получения фуллеренов в макроскопических количествах, было обнаружено множество других, как более легких, так и более тяжелых фуллеренов: начиная от C_{20} (минимально возможного из фуллеренов) и до C_{70} , C_{82} , C_{96} , и выше.

Однако разнообразие углеродных каркасных структур на этом не заканчивается. В 1991 году, были обнаружены длинные, цилиндрические углеродные образования, получившие названия нанотрубок. Углеродные нанотрубки это новый углеродный материал, представляющий собой цилиндрические структуры с диаметром порядка нескольких нанометров, состоящие из свернутых в трубку графитовых плоскостей.

Углеродные нанотрубки могут различаться по длине, диаметру, хиральности (симметрии свернутой графитовой плоскости) и по количеству слоев. Углеродные нанотрубки обычно имеют диаметр от <1 нм до 50 нм. Их

длина составляет несколько микрон, но последние достижения сделали возможным производство нанотрубок с длиной до нескольких сантиметров.

Углеродные нанотрубки или тубулярная наноструктура (нанотубулен) — это искусственно созданные в лабораторных условиях одно или многостенные полые цилиндрические структуры, получаемые из атомов углерода и обладающие исключительными механическими, электрофизическими и физическими свойствами. Углеродные нанотрубки состоят из графита, но обладают другими, не свойственными графиту характеристиками. Они не существуют в природе. Их происхождение имеет искусственную основу. Тело нанотрубок синтетическое, создаваемое людьми самостоятельно от начала до конца.

1.1.2 История открытия нанотрубок

Точная дата открытия нанотрубок и их первооткрыватель неизвестны. Основная сложность в идентификации первооткрывателя заключается в том, что нанотрубки и нановолокна, попадая в поле зрения учёных, длительное время не привлекали их пристального внимания и тщательно не исследовались.

В 1931 году был создан электронный микроскоп, и люди впервые смогли увидеть нанообъекты - в том числе вирусы. В 1952 году советскими учеными Л.В. Радужкевичем и В.М. Лукьяновичем был обнаружен первый наноматериал.

Это были широко известные теперь углеродные нанотрубки - они возникали в саже углеродных электродуговых свечей. Диаметр «одномерных наноскопических объектов», как их называли первооткрыватели, составил около 100 нм. Однако в то время это открытие осталось незамеченным. Всемирная слава нанотрубок началась в 1991 году, после публикации статьи японского исследователя Сумио Иидзимы.

После использования в своих научных исследованиях новейшего оборудования, позволяющего детально рассматривать и просвечивать углеродную структуру нанотрубок, японским учёным Сумио Ииджимой (Sumio

Iijima) в 1991 году были проведены первые серьёзные исследования, в результате которых удалось получить опытным путём углеродные нанотрубки и детально их исследовать.

В своих исследованиях профессор Иджима для получения опытного образца воздействовал на распылённый графит электродуговым разрядом. Прототип был тщательно замерен. Его размеры показали, что диаметр нитей (каркаса) не превышает нескольких нанометров, при длине от одного до нескольких микрон. Изучая структуру углеродной нанотрубки, учёным было установлено, что изучаемый объект может иметь от одной до нескольких слоёв, состоящих из графитовой гексагональной сетки на основе шестиугольников. На момент проведения вышеуказанных исследований уже существовали работы таких известных в своей области учёных, как Джонса, Л.А. Чернозатонского, М.Ю. Корнилова, предсказывающих возможность образования данной аллотропной формы углерода, описывающих её строение, физические, химические и прочие свойства.

1.1.3 Классификация нанотрубок

Основная классификация нанотрубок проводится по количеству составляющих их слоев. Однослойные нанотрубки (single-walled nanotubes, SNWTs) – простейший вид нанотрубок.

Большинство из них имеют диаметр около 1 нм при длине, которая может быть во много тысяч раз больше. Структуру однослойных нанотрубок можно представить как "обертывание" гексагональной сетки графита (графена), основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода, в бесшовный цилиндр. Верхние концы трубок закрыты полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шести- и пятиугольников, напоминающих структуру половины молекулы фуллерена.

С помощью промышленной технологии синтеза одностенных углеродных нанотрубок, масштабируемой до сотен тысяч тонн в год и снижающей цену для

потребителей в 100 раз, на базе установки «Graphetron 1.0» осуществляется производство одностенных углеродных нанотрубок под маркой TUBALL.+

Эта технология синтеза одностенных углеродных нанотрубок под маркой TUBALL впервые в истории делает массовое внедрение графеновых трубок экономически целесообразным.

TUBALL — универсальный аддитив. TUBALL содержит 75% и более одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) и может использоваться в качестве универсального аддитива, улучшающего одновременно прочность, электро- и теплопроводность большинства материалов, таких как композитные полимеры, резины, металлы и некоторые другие. Значительное улучшение свойств материала наблюдается уже начиная с добавления 0.001%—0.1% массовых частей TUBALL.

Многослойные нанотрубки (multi-walled nanotubes, MWNTs) состоят из нескольких слоев графена, сложенных в форме трубки. Расстояние между слоями равно 0.34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите. Существуют две модели, используемые для описания их структуры. Многослойные нанотрубки могут представлять собой несколько однослойных нанотрубок, вложенных одна в другую (так называемая "матрешка").

В другом случае, один "лист" графена оборачивается несколько раз вокруг себя, что похоже на прокрутку пергамента или газеты (модель "пергамента").

1.1.4 Область применения нанотрубок

Углеродные нанотрубки вместе с фуллеренами и мезопористыми углеродными структурами образуют новый класс углеродных наноматериалов, или углеродных каркасных структур, со свойствами, которые значительно отличаются от других форм углерода, таких как графит и алмаз [4].

Однако наиболее перспективными из них являются именно нанотрубки. Благодаря своим уникальным свойствам (высокая прочность (63 ГПа), сверхпроводимость, капиллярные, оптические, магнитные свойства и т.д.) углеродные нанотрубки могут найти применение в огромном количестве областей:

- добавки в полимеры;
- катализаторы (автоэлектронная эмиссия для катодных лучей осветительных элементов, плоские панели дисплеев, газоразрядные трубки в телекоммуникационных сетях);
- поглощение и экранирование электромагнитных волн;
- преобразование энергии;
- аноды в литиевых батареях;
- хранение водорода;
- композиты (заполнители или покрытия); и т.д.

1.2. Химический состав и свойства использованных видов клея

1) Клей ПВА.

Состав клея ПВА несложен. Почти на 90–95 % клей состоит из ингредиента под названием поливинилацетат. Это химическое вещество представляет собой термопластичный полимер без цвета, запаха и вкуса. Поливинилацетат — продукт полимеризации винилацетата (винилового эфира уксусной кислоты).

Основные свойства поливинилацетата: хладотекучесть, устойчивость к воздействию воздушной атмосферы, высокая степень адгезии к разным

поверхностям, износостойкость и отличные оптические характеристики. Он не растворяется в минеральных маслах, воде, бензине и гликолях, но поддается растворению в сложных эфирах, кетонах, хлорированных углеводородах.

Клей ПВА — это водная эмульсия поливинилацетата. Кроме того, в состав клея ПВА входят пластификаторы и разные добавки. Назначение пластификаторов — обеспечить клеевой пленке морозоустойчивость и пластичность. Наиболее часто в клей добавляют дибутилфталат, диизобутилфталат, трикрезилфосфат, сложные эфиры.

Процентное содержание пластификаторов в клее составляет около 1–2 %. Применение специальных добавок придает ПВА необходимую густую консистенцию и повышает прочность сцепления при склеивании различных поверхностей. Вещества, которые есть в составе клея ПВА, нетоксичны и безвредны для организма человека [5].

2) Столярный клей «Секунда»

Состав столярного клея «Секунда»: ПВА и добавки. Обычно в качестве добавок могут выступать дибутилфталат, диизобутилфталат, трикрезилфосфат, сложные эфиры, которые улучшают клеющие свойства.

3) Клей «Карандаш»

Соста клея «Карандаш»: ПВА, глицерин, вода.

Глицерин (глицерол, пропантриол-1,2,3) — простейший представитель трёхатомных спиртов с формулой $C_3H_5(OH)_3$. Представляет собой бесцветную, вязкую, очень гигроскопичную жидкость, которая смешивается с водой в любых пропорциях. Благодаря своим свойствам глицерин применяется для изготовления клея.

1.3 «Обыкновенное чудо» современной химии

«Все учёные – немножко алхимики. Они пытаются найти универсальный закон, принцип, последовательность или вещество, с помощью которого можно изменить весь ход истории человечества. Так же получилось и с нанотрубками.» [6]. Внешне они – всего лишь невзрачный черный порошок с комками.

«Волшебство» происходит, если добавить их в любое другое вещество. Получившийся материал будет превосходить исходный по своим потребительским свойствам во много раз.

Краска с нанотрубками внутри крепче держится на поверхности, не истирается. Сдобренный нанотрубками битум не течёт на жаре, не пропускает воду – идеальный материал для кровли. Полипропиленовые трубы с наноначинкой получают повышенную прочность при эксплуатации и сравнительно легко монтируются – для их расплавления нужна не такая высокая температура. Пластиковые автомобильные бамперы с такой присадкой не мнутся в мелких авариях, на них лучше держится краска [6].

2. Исследовательская часть

Исследование проводилось на кафедре органической химии КНИТУ в несколько этапов с января по май 2018 года под руководством доцента кафедры Шамсутдиновой Л.П. методом эмпирического исследования - экспериментом. Предметом исследования послужили нанотрубки, клей ПВА, клей столярный и клей-карандаш.

После изучения техники безопасности мы надели защитные халаты, очки, и резиновые перчатки. Всю работу проводили в хорошо проветриваемой лаборатории в вытяжном шкафу.

Для склеивания мы приготовили предметы, сделанные из разных материалов: пенопласт, мел, металлические монеты, поролон, небольшие кусочки линолеума (Приложение, рис.1 “Материалы для склеивания”)

Для изучения влияния нанотрубок на свойства клея мы провели два параллельных эксперимента: одни предметы склеивали обычными видами клея, другие (аналогичные) – с помощью клея, модифицированного нанотрубками. К 0,3 г различных видов клея (в чашке Петри) добавили с помощью стеклянной палочки небольшое количество порошка нанотрубок (0,01 г). При перемешивании замечено загустевание клея без изменения цвета.

После склеивания всех предметов обычными и новыми модифицированными клеями ПВА, клеем столярным и клеем - карандашом мы оставили все предметы на 1 сутки для высушивания.

Далее мы поместили 1 партию наших образцов в морозильную камеру, 2 партию в термостат при температуре более 100⁰С для определения качества склеивания при различных температурах на 24 часа.

На следующий день была сделана проверка клеящих свойств всех образцов с помощью динамометра. Результаты нашего исследования были занесены в таблицу (Приложение, таблица №1). Заметные различия в клеящих свойствах клея ПВА, клея столярного, клея-карандаша и модифицированного

нанотрубками клея ПВА, клея столярного, клея карандаша проявились при попытках разделения кусочков пенапласта и поролона. Как можно заметить в таблицах № 1.1 и № 1.2, результаты сильно меняются в сторону модифицированного клея. В случае с металлическими монетами и линолеумом модифицированный клей оказался также более эффективным. При измененных, особенно повышенных температурных условиях модифицированный клей не изменил своих высоких клеющих качеств. Мы сделали предположение, что на ход эксперимента повлияла структура склеиваемых материалов. После долгого литературного поиска мы нашли подтверждение данного предположения в статье, описывающей исследования китайских ученых.

Для дальнейших исследований мы поставили себе **несколько задач:**

- расширить количество склеиваемых материалов;
- исследовать ударную прочность на специальном оборудовании.

В ходе данной работы были сделаны следующие **выводы:**

- исследования в области применения материалов, содержащих нанотрубки являются современными и актуальными;
- клей, модифицированный нанотрубками проявляет более ярко выраженную клеющую способность при склеивании пористых образцов.
- при изменении повышенных или пониженных температурах клей, модифицированный нанотрубками сохраняет свои высокие клеющие качества, в отличии от обычных видов клея.
- стоимость клея, модифицированного нанотрубками намного дороже обычных видов клея.

Заключение

В зависимости от сферы приложения к разным видам клея предъявляются различные требования — от умеренной прочности и удобства использования в бытовых условиях, до экстремального сцепления и устойчивости в условиях высоких/низких температур при решении задач промышленного масштаба. Однако большинство известных сегодня видов клея претерпевают структурные изменения и теряют эффективность при эксплуатации в условиях повышенной температуры. Поэтому поиски «идеального» клея являются актуальными.

В мире современных технологий появляется много новых материалов, но наибольший рост наблюдается среди наноматериалов: нановолокна, нанотрубки, нанополлимеры, наностержни, квантовые точки, иммобилизированные наночастицы и еще ряд экзотических структур. Большинство наноматериалов имеют углеродную природу, но есть металлические, силикатные, целлюлозные и иные структуры. Растет объем их присутствия в жизни человека и окружающей среде, так как из лабораторных образцов, получаемых в микрограммовых количествах, они вырастают в многотонные производства.

Литературные и информационные источники

1. А. А. Дроздов, В.В. Еремин, Введение в нанохимию и нанотехнологию, элективный курс для школьников, М., Дрофа, 2009
2. М. М. Томишко, О. В. Демичева, А. М. Алексеев, А. Г. Томишко, Л. Л. Клинова, О. Е. Фетисова, Многослойные углеродные нанотрубки и их применение // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LI, № 5, С. 39.
3. Иванов И.П. Углеродные нанотрубки: их свойства и применение / <http://nature.web.ru:8001/db/msg.html?mid=1159181&uri=index.html>
4. Маркетинговое исследование рынка углеродных нанотрубок / <http://www.cleandex.ru/news/2007/11/09/nanotechnology-research-carbon>
5. Состав клея ПВА/ <https://kley-pva.com.ua/article/default/12-sostav-kleya-pva>
6. Наука и бизнес: как продают наноматериалы и нанотехнологии / <https://biz360.ru/materials/nauka-i-biznes-kak-prodayut-nanomaterialy-i-nanotekhnologii>
7. Нанотрубки превратили в двусторонний скотч / <https://nplus1.ru/news/2016/11/18/doublescotch>

Рис.1 Материалы для склеивания



Таблица № 1.1 Измерение силы (в N) склеенных предметов обычными клеями

| | Клей ПВА | Клей карандаш | Клей столярный |
|----------------------|----------|---------------|----------------|
| Поролон | 0,1 | 1,5 | 0,4 |
| Пенопласт | 0,1 | 0,5 | 0,3 |
| Металлические монеты | 0,1 | 0,3 | 0,4 |
| Линолеум | 0,1 | 0,7 | 0,7 |

Таблица № 1.2 Измерение силы (в N) склеенных предметов модифицированными видами клея

| | Модифицированный клей ПВА | Модифицированный клей - карандаш | Модифицированный клей столярный |
|-------------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Поролон | 2,0 | 5,0 | 4,8 |
| Пенопласт | 1,0 | 4,0 | 3,0 |
| Металлические монеты | 0,5 | 0,5 | 1,0 |
| Линолеум | 0,5 | 2,5 | 2,5 |

Таблица № 2 Стоимость обычных и модифицированных клеев (в рублях)

| Виды клея (50 г) | Стоимость обычного клея | Стоимость модифицированного клея |
|-----------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| Клей ПВА | 10,72 | 828,52 |
| Столярный клей «Секунда» | 39,2 | 857 |
| Клей-карандаш | 53,3 | 871,1 |

Рис. 2 Выполнение практической части в лаборатории

