

УДК 614.841.41

demafa@mail.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ****STUDY OF MODIFIED POLYMERIC COMPOSITIONS  
TO IMPROVE THEIR PROPERTIES**

*Иванов А.В., кандидат технических наук, доцент,  
Скрипник И.Л., кандидат технических наук, доцент,  
Дементьев Ф.А., кандидат технических наук, доцент,  
Ловчиков В.А., доктор химических наук, профессор,  
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург*

*Ivanov A.V., Skrypnyk I.L., Dementiev F.A., Lovchikov V.A.,  
Saint-Petersburg University of state fire service  
of EMERCOM of Russia, Saint-Petersburg*

В статье представлены результаты анализа эффективности использования разных растворителей для получения эпоксидных клеев, модифицированных с помощью депонирования в них углеродных нанотрубок и воздействия переменного частотно-модулированного сигнала. Приведен сравнительный анализ результатов термического анализа (термогравиметрии) эпоксидной смолы с двумя видами модифицированных отвердителей.

*Ключевые слова:* клей, растворитель, углеродная нанотрубка, переменный частотно-модулированный сигнал, ацетон, этанол, ультразвук, модификация, термогравиметрический анализ.

The article studies the properties of solvents to obtain the best characteristics of epoxy adhesives by depositing carbon nanotubes in them and exposure to variable frequency-modulated signal. The analysis of thermogravimetric curves of epoxy resin with two types of modified hardeners was performed.

*Keywords:* glue, solvent, carbon nanotube, variable frequency-modulated signal, acetone, ethanol, ultrasound, modification, thermogravimetric curve.

В настоящее время проблема тепловой защиты технологического оборудования остается актуальной в любом технологическом процессе и производстве.

Большое число аварий происходит по причине снижения характеристик надежности оборудования. Из них выделяются неисправности, связанные со способами соединения магистральных трубопроводов с помощью сварочного оборудования и др., которые проявляются посредством формирования сгустков напряжений в элементах конструкций.

Предлагаемый в данной статье способ соединения с помощью эпоксид-

ных клеев уменьшает эти недостатки. В результате получается оптимальная конструкция с минимальным количеством микротрещин.

Для того чтобы продлить время работоспособности соединения в условиях пожара, необходимо разработать новые виды эпоксидных клеев, которые могут работать при повышенной температуре и воздействии открытого пламени.

**Исследование растворителей, депонированных углеродными нанотрубками (УНТ)**

Растворители играют важную роль в производстве эпоксидных клеев. Их добавление в состав композиции ускоряет

отверждение клеев. Для повышения эксплуатационных характеристик эпоксидного клея, растворители могут быть депонированы УНТ [1]. Для достижения этого необходимо, чтобы нанотрубки равномерно распределились по всему объему, а размер их скоплений стремился к 10 нм. Для достижения подобного эффекта, во время депонирования растворители подвергаются термическому и ультразвуковому воздействию в ультразвуковой пушке или ванне.

Для эпоксидных клеев применяют растворители: спирт, ксилол, ацетон и др. Их количество не должно превышать 3- 5 % объема сухой смолы [2].

Для того чтобы рассмотреть в объеме какого растворителя УНТ расположены наиболее равномерно с наименьшими частицами, применяют атомно-силовую микроскопию (АСМ-анализ), которая основана на межмолекулярном взаимодействии веществ, под воздействием сил Ван-дер-Ваальса. На установке NT-MDT NTEGRA Spectra полуконтактным методом определялся рельеф поверхности растворителей, депонированных астраленами, которые использовались в качестве УНТ.

Цель эксперимента заключалась в выборе наиболее подходящего раствори-

теля между ацетоном и этанолом. В оба выбранных растворителя добавлялись УНТ в двух концентрациях: 0,5 и 1% от массы. Полученные смеси обрабатывались ультразвуком в ультразвуковой ванне в течение одного часа. Это должно было обеспечить равномерное распределение УНТ по объему вещества с наименьшими размерами наночастиц, что, создавая наилучший их контакт с молекулами вещества, должно приводить к улучшению характеристик эпоксидного клея.

В первую очередь был исследован ацетон.

Полученные результаты (рисунок 1) показали, что при обработке растворителя (ацетона) ультразвуком (+У), скопления наночастиц становятся меньше, чем без обработки (Б/У). Они равномернее распределяются по объему вещества, не образуя крупных скоплений, смесь становится более однородной. Средний размер частиц в случае отсутствия обработки ультразвуком составил 1000 нм, после обработки растворителя ультразвуком – 400 нм.

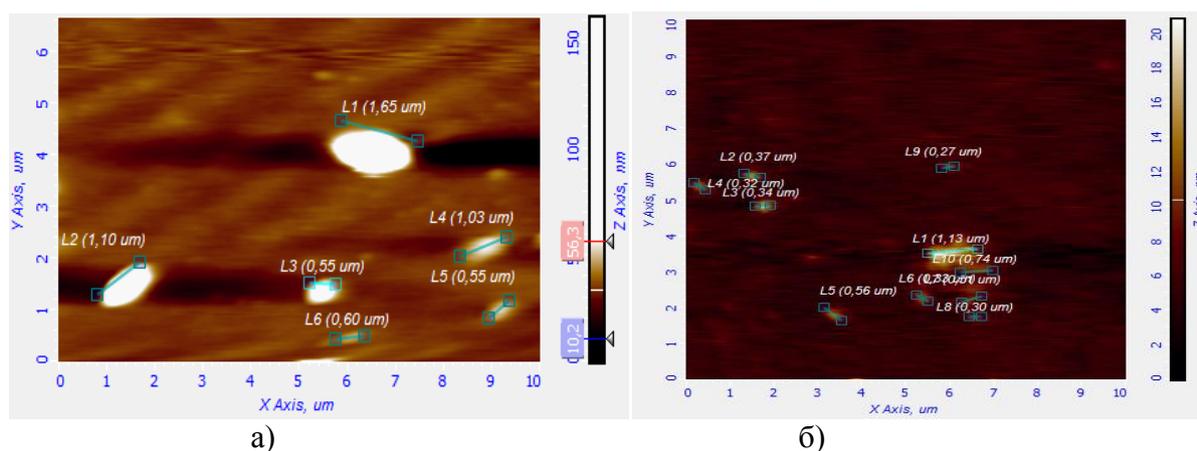


Рисунок 1. Сканы следов УНТ с помощью АСМ (концентрация 0,5 масс. %) в ацетоне: а – Б/У; б – +У

При повышении концентрации УНТ скопления наночастиц имеют мень-

шие размеры также при обработке ультразвуком (рисунок 2). Средний размер

скопления для образцов без ультразвукового воздействия - 690 нм, а у образца

при обработке ультразвуком - 420 нм.

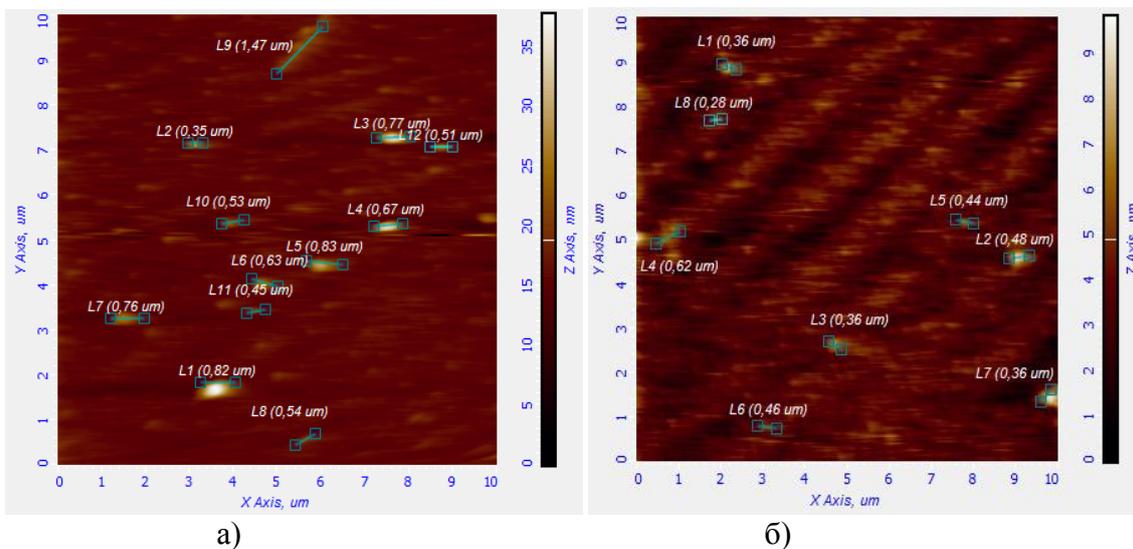


Рисунок 2. Сканы следов УНТ с помощью АСМ (концентрация 1,0 масс. %) в ацетоне: а – Б/У; б – +У

Затем было проведено сравнительное исследование образцов, на которые воздействовали ультразвуком, а также обрабатывали электрическим полем (+П), в качестве которого выступает переменный частотно-модулированный сигнал (ПЧМС) [3] (рисунок 3). В случае обработки средние размеры наночастиц

увеличиваются: без обработки они составляли 400 нм, после обработки – 991 нм. При повышении концентрации УНТ, образец, не обработанный электрическим полем, имеет размеры скопления наночастиц 420 нм, а при обработке электрическим полем они увеличиваются до 935 нм (рисунок 4).

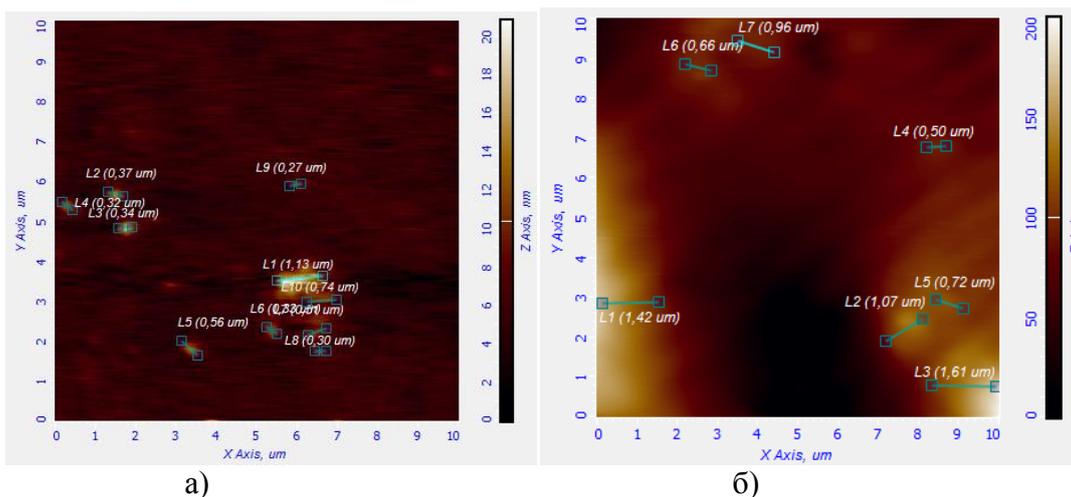


Рисунок 3. Сканы следов УНТ с помощью АСМ (концентрация 0,5 масс. %) в ацетоне: а – без обработки электрическим полем (Б/П); б – +П

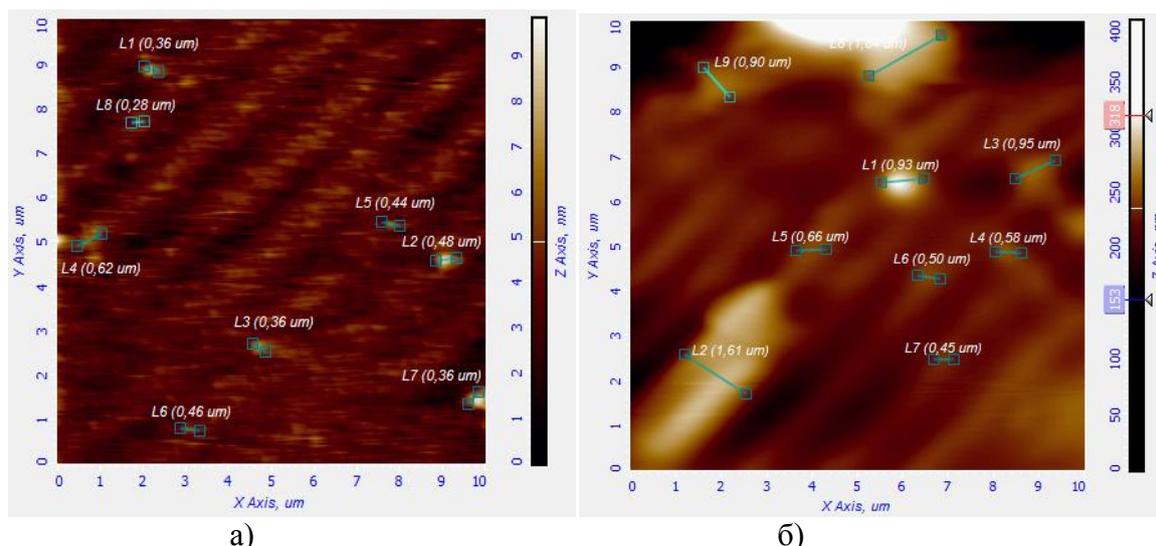


Рисунок 4. Сканы следов УНТ с помощью АСМ (концентрация 1,0 масс. %) в ацетоне: а – Б/П; б – +П

Сравнительные данные результаты проведенных исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1  
Сравнительная таблица зависимости размеров скоплений наночастиц в ацетоне от различных параметров модификации вещества

Ацетон	Размеры наночастиц (нм)	
	0,5 масс. %	1 масс. %
Концентрация УНТ		
Б/У; Б/П	1000	690
+У; Б/П	400	420
+П; +У	991	935

Полученные данные позволили сделать следующие выводы:

1. Обработка модифицированного растворителя ультразвуком ведет к более равномерному распределению наночастиц в объеме вещества (0,5 масс. %). Снижается неоднородность смеси.

2. При повышении концентрации УНТ (1,0 масс. %) скопления наночастиц, обработанных ультразвуком уменьшаются, но в меньших пределах, в следствие того, что структура нанотрубок имеет

сильные связи, для разрушения которых требуется дополнительное воздействие на смесь.

3. В то же время воздействие электрическим полем ведет к увеличению размеров скоплений наночастиц в веществе.

Следующим этапом стало исследование по аналогичной схеме этанола. Обобщенные результаты экспериментов показаны в таблице 2.

Таблица 2  
Сравнительная таблица зависимости размеров скоплений наночастиц в ацетоне от различных параметров модификации вещества

Ацетон	Размеры наночастиц (нм)	
	0,5 масс. %	1 масс. %
Концентрация УНТ		
Б/У; Б/П	1028	1352
+У; Б/П	953	237
+П; +У	1132	1322

Как видно из данных таблицы 2, результаты исследования этанола подтверждают данные полученные ранее для ацетона.

#### **Разработка рецептуры модификации эпоксидного клея**

Проводимые ранее исследования показали, что модификация эпоксидного клея углеродными нанокomпонентами улучшает его эксплуатационные характеристики. При введении модификатора:

- снижается показатель горючести;
- увеличиваются прочностные характеристики полимерной матрицы после отверждения клеевого состава;
- уменьшается вязкость смеси и т. д.

В настоящей работе были проведены 2 эксперимента с различными компонентами эпоксидных клеев.

В первом эксперименте применялась эпоксидная смола марки ЭД-20 и смесь отвердителя № 1, депонированная УНТ (астроленами) в четырех концентрациях. Было исследовано 4 образца отвердителя марки № 1: с концентрацией нанотрубок 0 масс.%; 0,25 масс.%; 0,5 масс.%; 1 масс.%. Выбранные составы отвердителя № 1 смешивались с эпоксидной смолой ЭД-20, соотношение компонентов составляло: основа (эпоксидная смола) и отвердитель (№ 1) 10:2,7.

Второй эксперимент заключался в том, что в отвердитель (компонент ХТ – 119Б) добавлялись астролены в концентрации 0,07 масс.%. Соотношение компонентов в эпоксидной композиции было: основа (эпоксидная смола ХТ-119А) и отвердитель в пропорции 10:1.

Для равномерного распределения УНТ по объему компонента, модифицированный отвердитель № 1 обрабатывался ультразвуком в ультразвуковой ванне при температуре 90 °С.

Для депонирования отвердителя УНТ использовалась ультразвуковая пушка В01F11/0. Вследствие высокой скорости нагрева вещества, для качественного перемешивания смеси, отверди-

тель подвергался ультразвуковой обработке четыре раза с промежутками между подходами в 10 минут. В результате была получена смесь депонированного отвердителя с концентрацией астроленов 0,07 масс. %.

Подготовленный отвердитель смешивали с эпоксидной смолой и оставляли на сутки до полного затвердевания.

#### **Термический анализ эпоксидного клея, модифицированного УНТ**

После затвердевания клея был проведен эксперимент на изменение показателя горючести в установке «Termoscan-2» с помощью дифференциально термического анализа (ДТА), заключающийся в измерении температуры, теплоты и величин потери веса образца при нагреве с постоянной скоростью. Данный метод нашел широкое применение при исследовании самых разных материалов в экспертизе пожаров [4, 5]. Прибор состоит из нагревательного элемента, тигля с эталоном, тигля с испытуемым образцом и регистрирующего разницу температур устройства.

Для эпоксидного клея без добавления УНТ, температура начала разложения составила 225 °С, а для эпоксидного клея с добавлением УНТ – 257 °С. Разница температур составила 32 °С. Таким образом, в модифицированном образце начало термической деструкции происходит при более высоких температурах по сравнению с чистым клеем. Пик, при котором воспламеняется модифицированный образец наблюдается при температуре 352 °С, в то время, как исходный образец загорается при меньшей температуре (285 °С). Также, в модифицированном образце полное прекращение экзотермических реакций наблюдаются при температуре 390 °С, а в чистом – при температуре 378 °С. Сравнительный анализ данных образцов показал, что добавление наночастиц в концентрации 0.25 масс.% снижает характеристики горючести клеевого состава на основе эпоксидной смолы (таблица 3).

Таблица 3

Влияние наночастиц на горючесть клеевого состава

Образцы	Содержание наночастиц, масс%	
	0	0,25
T °C начала термической деструкции	225	257
T °C воспламенения вещества	285	352
T °C окончания экзотермических процессов	378	390

Депонирование большим количеством нанотрубок не всегда ведет к повышению качественных характеристик вещества. Так, например, клей с концентрацией УНТ 0,25 масс. % имеет более низкий показатель горючести, по сравнению с образцом с концентрацией УНТ 0,5 масс. %. Температура, при которой

происходит активация молекул образца «б», составляет 235 °C, в то время, как у образца «а» эта температура равна 257 °C. Следовательно, прекращение экзотермических реакций в образце с меньшей концентрацией наблюдается при более высоких температурах 390 °C и 377 °C соответственно (таблица 4).

Таблица 4

Данные исследования клеевого состава на показатель горючести

Характеристика	Содержание нанотрубок в отвердителе, масс. %			
	0	0,25 «а»	0,50 «б»	1,0
T °C начала термической деструкции	225	257	235	225
T °C воспламенения вещества	285	352	285	286
T °C окончания экзотермических процессов;	378	390	377	378
Дельта температуры от начала термической деструкции до воспламенения °C	2,4	4,6	1,8	1,2

Анализ результатов термического анализа исходного образца эпоксидного клея и модифицированного УНТ с концентрацией 1 масс.% (таблица 4) показал, что показатели горючести, начала термических деструкций и прекращение экзотермических реакций практически идентичны.

Добавление УНТ в эпоксидную смолу ХТ-119А с отвердителем ХТ-119Б приводит к увеличению температуры начала разложения на 24 °C. Несмотря на ряд преимуществ, модифицированный образец горит более интенсивно, о чем свидетельствует большая потеря массы.

Сравнение необработанного и обработанного образцов ПЧМС, при 0 масс.%. УНТ показывает преимущество последнего. Температура воспламенения становится равной 256 °C и потеря массы снижается на 0,6 (таблица 5).

В то же время, характеристики модифицированного образца, обработанного электрическим полем почти не отличаются от такого же образца, без воздействия ПЧМС, т. е. обработка эпоксидной композиции, модифицированной УНТ электрическим полем практически не влияет на исследуемые показатели горючести и не приводит к увеличению термических свойств полимера.

Таблица 5

Данные исследования клеевого состава на показатель горючести

Характеристики	Образцы			
	«а» 0 масс. %.	0 масс. %. +П	«б» 0,07 масс. %. УНТ	0,07 масс. %. УНТ +П
Т °С начала термической деструкции	170	184	194	195
Т °С воспламенения вещества	250	256	260	256
Т °С окончания экзотермических процессов	330	347	360	360
Дельта температуры от начала термической деструкции до воспламенения °С	2,5	1,9	3,2	3,3

Анализ проведенных исследований показал, что:

1) наличие растворителя (аcetона, этанола и др.) в составе эпоксидного клея показывает целесообразность его отдельной подготовки. Модификация растворителей позволяет улучшить их характеристики до нужного состояния для депонирования в состав клея. Это позволяет повысить свойства клеевого состава;

2) этанол с концентрацией УНТ 1 масс. % имеет наименьшие размеры скоп-

лений нанотрубок (237 нм.) и более равномерное распределение наночастиц в объеме вещества по сравнению с ацетоном;

3) наилучшими показателями, характеризующими горючесть и уменьшение массы образца, обладают изделия модифицированного клея на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 и смеси отвердителя № 1, в концентрациях 0,25 масс. % и 0,5 масс. % (таблица 6);

Таблица 6

Обобщенный анализ ТГ – кривых

Показатели	Образцы	Значения
Т °С начала термической деструкции	Модифицированный клей марки № 1 с концентрацией УНТ 0,25 масс. %	257
Т °С воспламенения вещества	Модифицированный клей марки № 1 с концентрацией УНТ 0,25 масс. %	352
Т °С окончания экзотермических процессов	Модифицированный клей марки № 1 с концентрацией УНТ 0,25 масс. %	390
Дельта температуры от начала термической деструкции до воспламенения °С	Модифицированный клей марки № 1 с концентрацией УНТ 1 масс. %	1,2

4) эпоксидная смола марки ХТ – 119А и отвердитель марки ХТ – 119Б, депонированный астраленами в концентрациях 0,07 масс. %, не приводит к значительному (существенному) улучшению характеристик модифицированного клея;

5) подготовка термостойкого клеевого состава в качестве эпоксидной смолы, представляющего собой депонирова-

ние отвердителя УНТ и обработкой его ультразвуком, позволит повысить эффективность тепловой защиты оборудования в условиях термического воздействия;

б) применение исследуемого клеевого состава снижает вероятность разрушения технологического оборудования, как следствие, разгерметизацию системы и утечку нефтепродуктов.

### Литература

1. Иванов А.В. и др. Научно-методические основы управления электростатическими свойствами жидких углеводородов для обеспечения пожарной безопасности предприятий нефтегазового комплекса // Вестник Уральского института Государственной противопожарной службы МЧС России. 2018. № 2 (19). С. 98-109.
2. Иванов А.В., Скрипник И.Л., Воронин С.В. Исследование процессов электризации при обращении с модифицированными наножидкостями и лакокрасочными материала // Проблемы управления рисками в техносфере. 2018. № 3 (47). С. 107-112.
3. Азимов Д.С. и др. Физико-химические свойства и коллоидные особенности воды и акрилового гидрогеля при электрофизической модификации // Известия СПбГТИ(ТУ). 2018. № 47 (73). С. 57-61.
4. Принцева М.Ю. и др. Термический анализ при исследовании объектов судебной пожарно-технической экспертизы. СПб.: Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2018. 128 с.
5. Исследование гипса методом синхронного термического анализа для оценки температурного режима нагрева / Е.В. Наймушин, Ф.А. Дементьев, Д.Ю. Минкин // Технологии техносферной безопасности. 2013. № 6 (52). С. 9.

### References

1. Ivanov A.V. i dr. Nauchno-metodicheskiye osnovy upravleniya elektrostatcheskimi svoystva-mi zhidkikh uglevodorodov dlya obespecheniya pozharnoy bezopasnosti predpriyatij neftegazovogo kompleksa // Vestnik Uralskogo instituta Gosudarstvennoy protivopozharnoy sluzhby MChS Rossii. 2018. № 2 (19). S. 98-109.
2. Ivanov A.V., Skripnik I.L., Voronin S.V. Issledovaniye protsessov elektrizatsii pri obra-shchenii s modifitsirovannymi nanozhidkostyami i lakokrasochnymi materiala // Problemy upravleniya riskami v tekhnosfere. 2018. № 3 (47). S. 107-112.
3. Azimov D.S. i dr. Fiziko-khimicheskiye svoystva i kolloidnyye osobennosti vody i akrilovogo gidrogelya pri elektrofizicheskoy modifikatsii // Izvestiya SPbGTI(TU). 2018. № 47 (73). S. 57-61.
4. Printseva M.Yu. i dr. Termicheskiy analiz pri issledovanii obyektov sudebnoy pozharnotekhnicheskoy ekspertizy. SPb.: Sankt-Peterburgskiy universitet GPS MChS Rossii. 2018. 128 s.
5. Issledovaniye gipsa metodom sinkhronnogo termicheskogo analiza dlya otsenki temperaturnogo rezhima nagreva / E.V. Naymushin, F.A. Dementyev, D.Yu. Minkin // Tekhnologii tekhnosfernoy bezopasnosti. 2013. № 6 (52). S. 9.