УДК 536:621.763

ФОМИН Николай Егорович, канд. физ.-мат. наук, проф., зав. каф. физики твердого тела, Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева. Институт физики и химии. 430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68, vice-rector@adm.mrsu.ru

НИЗИНА Татьяна Анатольевна, д-р техн. наук, советник РААСН, проф. каф. строительных конструкций, доцент, архитектурно-строительный факультет, Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева. 430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Советская, 24, nizinata@yandex.ru

ЮДИН Вячеслав Александрович, канд. физ.-мат. наук, доцент каф. физики твердого тела, Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева. Институт физики и химии. 430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68, uva201@mail.ru

КИСЛЯКОВ Павел Александрович, аспирант каф. строительных конструкций, архитектурно-строительный факультет, Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева. 430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Советская, 24, kisliy@yandex.ru

КИРЕЕВ Алексей Анатольевич, аспирант каф. физики твердого тела, Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева. Институт физики и химии. 430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68, kireev_alexey@mail.ru

АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ*

Приведены результаты экспериментальных исследований эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами, полученные методом термогравиметрического анализа. Установлены зависимости интенсивности процессов термодеструкции на воздухе от технологических факторов и содержания наночастиц. Выявлены оптимальные концентрации 5 видов наномодификаторов на основе аддуктов нанокластеров углерода, представляющих собой функционализированные углеродные соединения. Несомненным преимуществом данных модификаторов является их высокая растворимость в полярных растворителях, что значительно упрощает их использование, позволяя отказаться от применения дополнительной ультразвуковой обработки.

Изучение процессов термоокисления модифицированных эпоксидных связующих проводили в динамическом режиме с использованием модуля TGA/SDTA851e системы STARe в интервале температур 25÷800°С в атмосфере воздуха при одновременном удалении газообразных продуктов деструкции. В качестве эталона использовался оксид алюминия (Al_2O_3), скорость набора температуры составляла 10 град./мин.

Выявлено, что процесс термодеструкции протекает в две стадии. На первой стадии происходит основное окислительное разложение полимера с потерей до 80% первоначальной массы образца; на второй – дальнейшее окислительное разложение

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-97172.

эпоксидного композита, связанное с разрушением углеродного скелета. Экспериментально установлено, что введение модификаторов приводит к изменению процесса термоокислительного разложения и изменению удельной энергии эпоксидных композитов в зависимости от вида и концентрации наномодификатора. Показано, что введение оптимальных количеств модификатора позволяет увеличить термические и энергетические характеристики, и, как следствие, долговечность эпоксидных покрытий, эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных климатических факторов.

Ключевые слова: термогравиметрический анализ, эпоксидный композит, наномодификатор, термодеструкция на воздухе, окислительные процессы, тепловая энергия, экзотермические пики.

В последние годы в области строительного материаловедения намечается тенденция активного внедрения наночастиц различного вида для модификации свойств строительных материалов. Многочисленные публикации в научной периодике свидетельствуют о создании композитов, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками при введении в их состав наномодификаторов в «гомеопатических» количествах [1–6].

Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных и других видов вяжущих с каждым годом находят все более широкое применение в современном строительстве. Благодаря высоким физико-механическим свойствам защитные покрытия способствуют увеличению долговечности строительных конструкций, что значительно повышает экономическую эффективность строительства. Их активное использование обусловлено положительными свойствами эпоксидного полимера, отличительными качествами которого являются высокая ударная прочность и стойкость к истиранию, повышенная прочность при изгибе, низкая деформативность, хорошая стойкость к химическим воздействиям и водостойкость. Высокие характеристики данных композитов нашли своё применение в разработке наливных полов, различных пропиток, клеевых составов и разнообразных декоративных штукатурок.

Однако эпоксидные композиции обладают низкой вязкостью, что приводит к необходимости их модификации путем введения пластификаторов и растворителей, как правило, снижающих прочностные пара-

метры. Как показали результаты проведенных исследований [1, 3, 6–9], дополнительные эффекты пластификации без потери упруго-прочностных характеристик могут быть достигнуты за счет введения наночастиц. Однако в подобных случаях возникает необходимость в разбивании агрегатов наночастиц и равномерном их распределении по объему полимерного композита, достигаемом, как правило, за счет применения дополнительной ультразвуковой обработки. В подобных случаях возникает масса вопросов, связанных с оптимизацией объема, длительности воздействия, интенсивности и частоты ультразвуковых колебаний.

Дальнейшее развитие направления наномодификации строительных материалов может быть получено за счет использования наномодифицирующих добавок, относящихся к группе растворимых аддуктов нанокластеров углерода (АНКУ; техническое название «Астрален С»), производимых ЗАО «НТЦ Прикладных Нанотехнологий». Используемые модификаторы представляют собой функционализированные углеродные соединения, обладающие высокой растворимостью в полярных растворителях, что значительно упрощает их использование, позволяя отказаться от применения дополнительной ультразвуковой обработки. Основной задачей данного исследования является установление термостойкости эпоксидных композитов, модифицированных 5 видами АНКУ в зависимости от вида и содержания наномодификатора.

Термические характеристики полимерных материалов определяют температурную область их работоспособности, а, следовательно, и их долговечность. Тепловое старение полимеров во многих случаях может быть описано на основе кинетики химических реакций, в которых как косвенный показатель стабильности часто используют массу. Изменение массы при старении можно точно определить методом термогравиметрического анализа (ТГА). Данный метод позволяет непрерывно регистрировать изменение массы (m) и скорость ее изменения (dm/dT) при постоянной скорости нагрева [10].

Термогравиметрический метод анализа позволяет быстро получить информацию о термостабильности полимерных материалов и влиянии на нее различных факторов, например, вида и количества модификаторов, пластификаторов, отвердителей и т.д. Поэтому проведение подобных исследований представляет значительный интерес.

Исследования проводились на образцах на основе эпоксидного связующего ЭД-20, отверждаемого комплексом отвердителей аминного

(ПЭПА) и аминофенольного (АФ-2) типа. Для введения в состав композитов наночастиц применялся высокополярный растворитель диметилформамид (ДМФА).

Изучение процессов термоокисления модифицированных эпоксидных связующих проводили в динамическом режиме с использованием модуля TGA/SDTA851e системы STARe в интервале температур 25÷800°С в атмосфере воздуха при одновременном удалении газообразных продуктов деструкции. В качестве эталона использовался оксид алюминия (Al_2O_3), скорость набора температуры составляла 10 град./мин.

На рис. 1 представлен типичный вид кривых термодеструкции эпоксидных композитов на примере состава, модифицированного 0,02% наночастицами АНКУ 5. Из анализа полученных результатов следует, что процесс термодеструкции полимера происходит в две стадии. На пер-

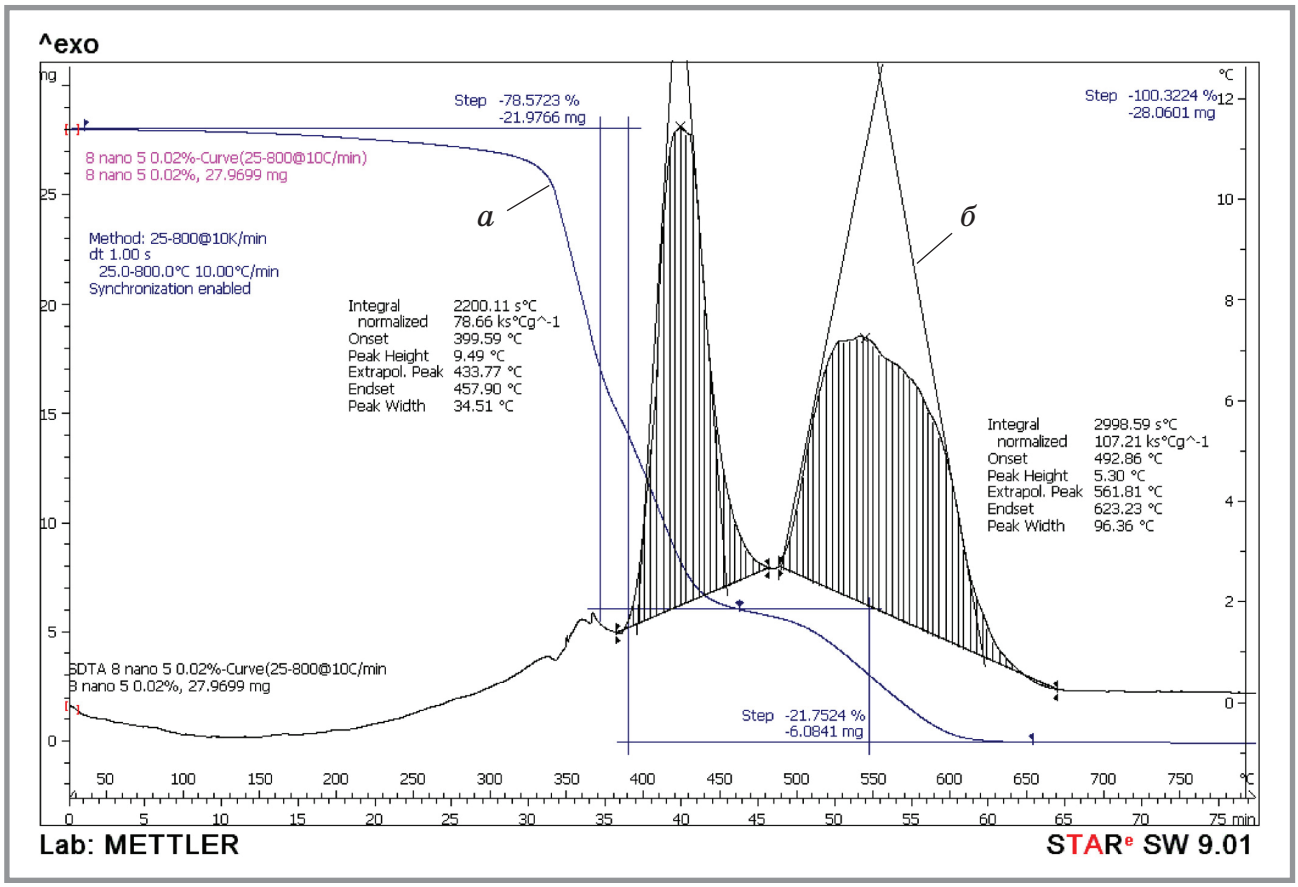

Рис. 1. **Кривые TGA (а) и SDTA (б) термодеструкции эпоксидного композита, модифицированного 0,02% АНКУ 5**

вой стадии наблюдается основное окислительное разложение полимера с потерей до 80% массы образца. В этой области наблюдается отчетливый экзотермический пик при T_{max} =433,77°С. На второй стадии происходит дальнейшее окислительное разложение эпоксидного композита, связанное с разрушением углеродного скелета. Данный процесс сопровождается выделением большого количества энергии, что иллюстрируется интенсивными экзотермами на кривых SDTA (рис. 1, кривая б).

При исследовании наномодифицированных эпоксидных композитов наиболее интересен второй этап термодеструкции. Именно на этом этапе происходят основные окислительные процессы, способствующие установлению влияния применяемых наномодификаторов на термостойкость полимера.

Из представленных данных (рис. 2–4) видны существенные различия в протекании процессов термоокислительной деструкции эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами. У составов с содержанием 0,01% АНКУ 5, АНКУ 5А и АНКУ 6 (рис. 2) потери массы на первой стадии разложения практически одинаковы и составляют около 80%. Составы с идентичной концентрацией АНКУ 2 и НКУ оказываются более стойкими; потеря массы для них, в среднем, ниже на 5%.

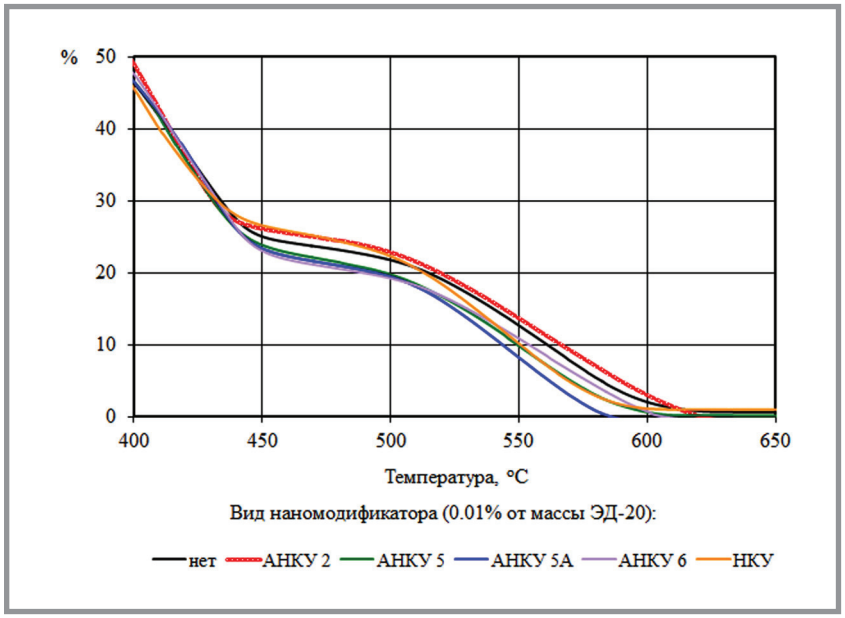

Рис. 2. **Кривые TGA термоокислительной деструкции эпоксидного композита, модифицированного наночастицами (концентрация 0,01%)**

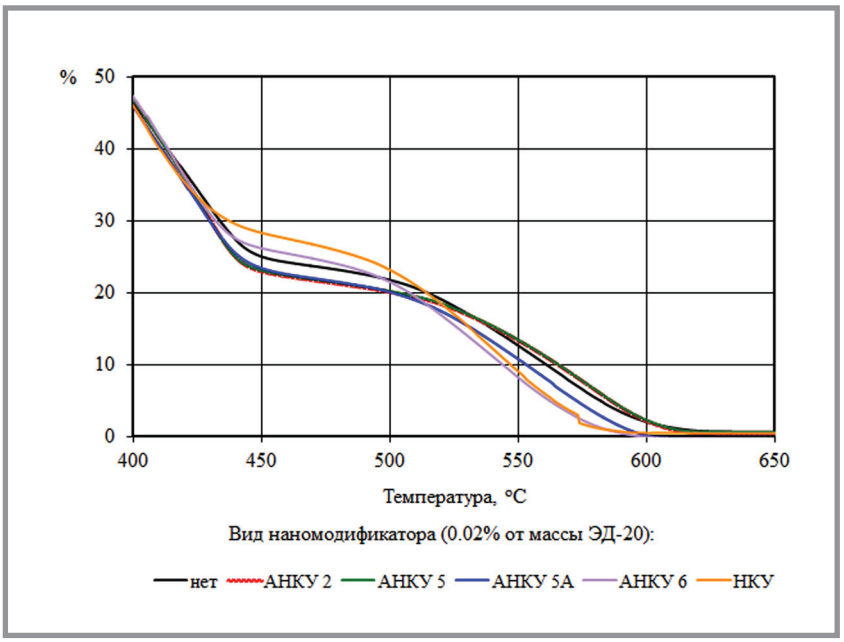

Рис. 3. **Кривые TGA термоокислительной деструкции эпоксидного композита, модифицированного наночастицами (концентрация 0,02%)**

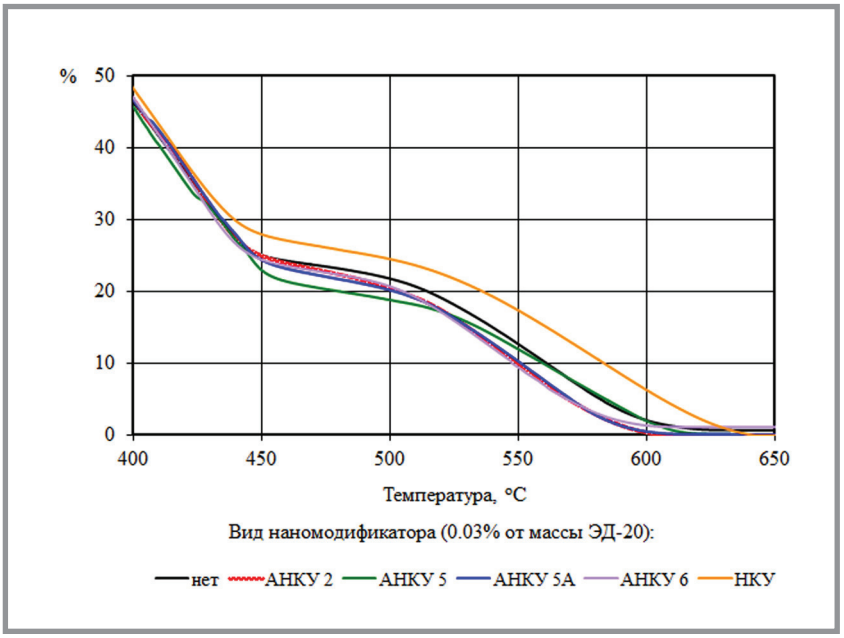

Рис. 4. **Кривые TGA термоокислительной деструкции эпоксидного композита, модифицированного наночастицами (концентрация 0,03%)**

Повышение концентрации наномодификаторов приводит к увеличению потери массы в среднем на 3–5% как на первой, так и на второй стадии термоокислительной деструкции (рис. 3–4). Исключением являются составы с 0,03% содержанием НКУ (рис. 4). Такой характер термодеструкции полимеров, модифицированных НКУ, по-видимому, можно объяснить увеличением плотности сшивки, что повышает термическую устойчивость.

Кривые SDTA, представленные на рис. 5 и 7, свидетельствуют о том, что процессы деструкции на обеих стадиях сопровождаются интенсивным выделением тепловой энергии. Введение модификаторов изменяет процесс термоокислительного разложения: меняется вид кривых SDTA, появляются новые пики – 419°С для 0,01% содержания АНКУ 2 и 416°С для 0,03 % содержания НКУ. Кроме того, уменьшается высота пиков по сравнению с немодифицированными составами и увеличивается удельная энергия для композитов с 0,01% содержанием АНКУ 2 (рис. 6), что свидетельствует об увеличении выделения тепловой энергии, связанном, по-видимому, с деструкцией высокоэнергетических составляющих композита.

Наиболее эффективную защиту эпоксидных покрытий от термических воздействий обеспечивает введение 0,01% АНКУ 2 или 0,03%

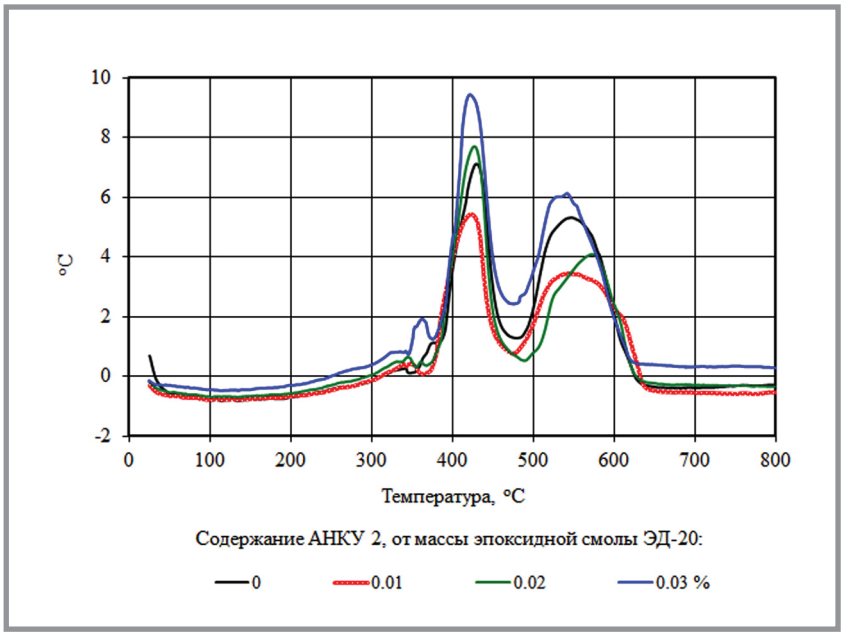

Рис. 5. **Кривые SDTA эпоксидных композитов, модифицированных АНКУ 2**

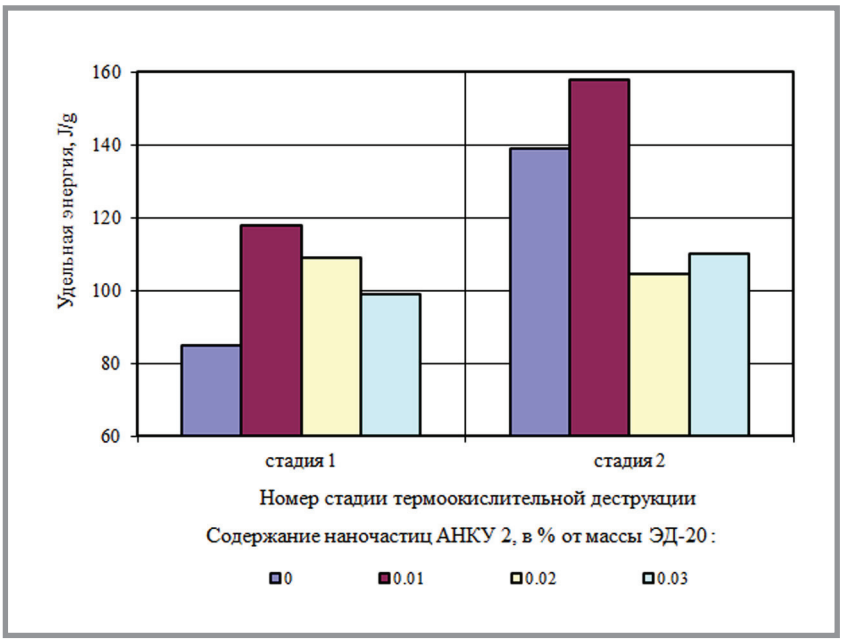

Рис. 6. **Гистограммы изменения удельной энергии эпоксидных композитов, модифицированных АНКУ 2**

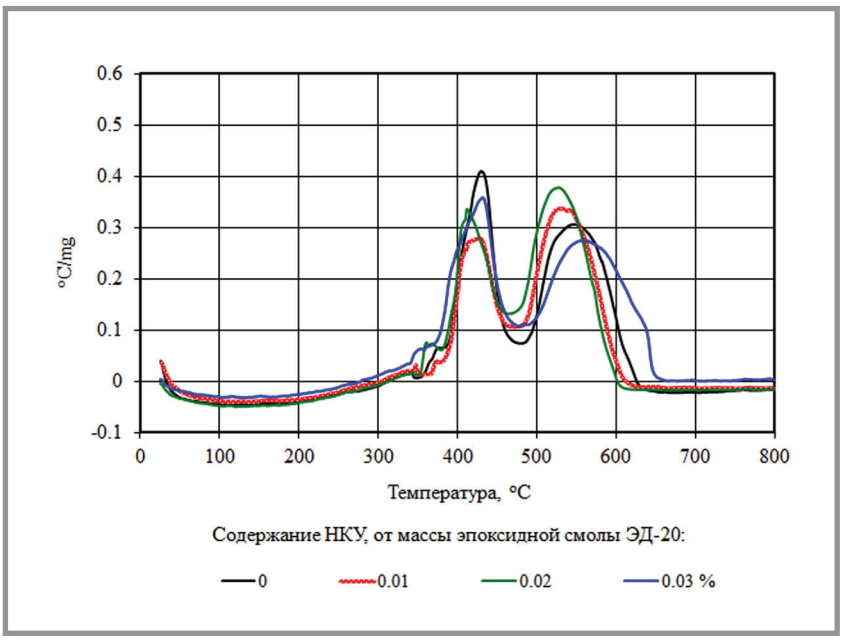

Рис. 7. **Кривые SDTA эпоксидных композитов, модифицированных НКУ**

НКУ. Введение данных модификаторов в эпоксидное связующее обеспечивает максимальное увеличение температуры (на 15÷20°С) и удельной энергии (на 15%) термоокислительной деструкции. Модифицированные эпоксидные композиты обладают повышенной степенью устойчивости к воздействию высоких температур.

Результаты исследования свидетельствуют о возможности и целесообразности использования наномодифицирующих добавок АНКУ 2 и НКУ для увеличения термических и энергетических свойств, и, как следствие, долговечности эпоксидных покрытий. Такого рода стабилизация имеет большое практическое значение при использовании эпоксидных композитов в строительной индустрии в качестве защитно-декоративных покрытий, эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных климатических факторов.

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Фомин Н.Е., Низина Т.А., Юдин В.А., Кисляков П.А., Киреев А.А. Анализ термических свойств наномодифицированных эпоксидных композитов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2014. – Том 6, № 1. – С. 38–50. URL: http://issuu.com/nanobuild/docs/nanobuild_1_2014_rus (дата обращения: __ _____ _____).

Библиографический список:

1. *Пономарев А.Н.* Технологии микромодификации полимерных и неорганических композиционных материалов с использованием наномодификаторов фуллероидного типа // Труды международной конференции ТПКММ (Москва, 27–30 августа 2003 г.). – С. 508–518.
2. *Гусев Б.В.* Проблемы создания наноматериалов и развития нанотехнологий в строительстве // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2009. – Т. 1, № 2. – С. 5–10. – URL: http://nanobuild.ru (дата обращения 15.11.2013).
3. *Низина Т. А., Кисляков П.А.* Оптимизация свойств эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами // Строит. материалы. – 2009. – № 9. – С. 78–80.
4. *Гусев Б.В.* Развитие нанотехнологий – актуальнейшее технологическое направление в строительной отрасли // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2011. – Т. 3, № 2. – С. 6–20. – URL: http://nanobuild.ru (дата обращения: 22.11.2013).
5. *Смирнов В.А., Королев Е.В.* Наномодифицированные эпоксидные композиты // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2012. – Т. 4, № 4. – С. 17–27. – URL: http://nanobuild.ru (дата обращения: 12.09.2013).
6. *Низина Т.А., Кисляков П.А.* Наномодификация эпоксидных композиционных материалов // Разработка современных технологий и материалов для обеспечения энергосбережения, надежности и безопасности объектов архитектурно-строительного и дорожного комплекса: материалы Междун. научно-практич. симпозиума. – Саратов, 2010. – С. 19–23.
7. *Низина Т.А., Юдин В.А., Кисляков П.А., Киреев А.А.* Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования свойств модифицированных наночастицами эпоксидных композиционных материалов // ВЕСТНИК ТГАСУ. – 2011. – №1. – С. 145–150.
8. *Кисляков П.А., Низина Т.А.* Наномодифицированные эпоксидные композиты строительного назначения // Перспективные материалы. – 2010. – № 9. – С. 113–116.
9. *Низина Т.А., Селяев В.П., Кисляков П.А., Низин Д.Р.* Анализ влияния наномодификаторов на изменение свойств и структурной неоднородности эпоксидных композитов // Вестник Волжского регионального отделения РААСН. – Нижний Новгород: ННГАСУ, 2012. – Вып. 15. – С. 150–157.
10. *Ященко Л.Н., Тодосийчук Т.Т., Запунная К.В., Кривченко Г.Н.* Термические свойства модифицированных полиуретанов // Полімерний журнал. – 2007. – Т. 29, № 4. – С. 253–258

Контакты	e-mail: nizinata@yandex.ru

УДК 536:621.763

FOMIN Nikolay Egorovich, Ph.D. in Physics and Mathematics, Professor, Head of the Chair of Solid State Physics, N.P.Ogarev Mordovia State University, Institute of Physics and Chemistry; 430005, Republic of Mordovia, Saransk, Bolshevitskays str., bld. 68, vice-rector@adm.mrsu.ru

NIZINA Tatyana Anatolevna, Doctor of Engineering, Associate Professor, Adviser of the Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Professor of the Chair of Building Structures, N.P.Ogarev Mordovia State University, the Faculty of Architecture and Construction; 430005, Republic of Mordovia, Saransk, Sovetskaya str., bld. 24, nizinata@yandex.ru

YUDIN Vyacheslav Aleksandrovich, Ph.D. in Physics and Mathematics, Associate Professor of the Chair of Solid State Physics, N.P.Ogarev Mordovia State University, Institute of Physics and Chemistry; 430005, Republic of Mordovia, Saransk, Bolshevitskays str., bld. 68, uva201@mail.ru

KISLYAKOV Pavel Aleksandrovich, Postgraduate of the Chair of Building Structures, N.P.Ogarev Mordovia State University, the Faculty of Architecture and Construction; 430005, Republic of Mordovia, Saransk, Sovetskaya str., bld.24, kisliy@yandex.ru

KIREEV Alexey Anatolevich, Postgraduate of the Chair of Solid State Physics, N.P.Ogarev Mordovia State University, Institute of Physics and Chemistry; 430005, Republic of Mordovia, Saransk, Bolshevitskays str., bld. 68, kireev_alexey@mail.ru

ANALYSIS OF THE THERMAL PROPERTIES OF NANOMODIFIED EPOXY COMPOSITE

The paper presents the results of experimental research of epoxy composites modified by nanoparticles. The results were obtained by the method of thermogravimetric analysis. The dependences between the intensity of the processes of thermal degradation in the air and technological factors and content of nanoparticles have been determined. The optimal concentration of 5 types of nanomodifiers besed on carbon nanoclusters adducts, which are functionalized carbon compounds has been revealed. The obvious advantage of these modifiers is their high solubility in polar solvents, that makes the use of these modifiers easier and allows disusing the additional sonication.

Investigation of thermooxidation processes of modified epoxy resins was performed in a dynamic mode using TGA/SDTA851e module of STARe System in the temperature range 25÷800°C in air atmosphere with simultaneous removal of the gaseous decomposition products. Aluminum oxide (Al_2O_3) was used as the etalon, the temperature speed set was 10 deg./min.

It was found out that the process of thermal degradation consists of two stages. The first step is characterized by the main oxidative degradation of polymer and the loss of up to 80% of the original sample weight, the second step is accompanied by the further oxidative decomposition of epoxy composite related to the carbon skeleton destruction. It was proved experimentally that injection of modifiers changes thermal-oxidative decomposition processes and also changes specific energy of epoxy composite according to the type and concentration of nanomodifier. It was shown that the injection of optimal amounts of modifier allows increase of the thermal and energy characteristics, and as a result, the durability of epoxy coatings exposed to aggressive climatic factors.

Key words: thermogravimetric analysis, epoxy composite, nanomodifier, thermal degradation in the air, oxidative processes, thermal energy, endothermic peaks.

References:

1. *Ponomarev A.H.* Technology of micromodifications polymeric and inorganic composite materials using nanomodifier fulleroid type. Trudy mezhdunarodnoj konferencii TPKMM [Proc. of the International conference TPKMM]. Moscow. August 27–30, 2003. pp. 508–518.
2. *Gusev B.V.* Problems of nanomaterials creation and nanotechnologies development in construction industry. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet–Journal. Moscow. CNT «NanoStroitelstvo». 2009. № 2. pp. 5–10. URL: http://www.nanobuild.ru (date of access 15.11.2013).
3. *Nizina T.A., Kislyakov P.A.* Optimizing the properties of epoxy composites modified by nanoparticles. Construction Materials. 2009. № 9. pp. 78–80.
4. *Gusev B.V.* Development of nanotechnologies – the most important technological direction in costruction. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet–Journal. Moscow. CNT «NanoStroitelstvo». 2011. № 2. pp. 6–20. URL: http://www.nanobuild.ru (date of access: 22.11.2013).
5. *Smirnov V.A., Korolev E.V.* Nanomodified epoxy composites. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet–Journal. Moscow. CNT «NanoStroitelstvo». 2012. № 4. pp. 17–27. URL: http://www.nanobuild.ru (date of access: 12.09.2013).
6. *Nizina T.A. Kislyakov P.A.* Nanomodification of epoxy composition materials. Razrabotka sovremennyh tehnologij i materialov dlja obespechenija jenergosberezhenija, na-dezhnosti i bezopasnosti obiektov arhitekturno-stroitel'nogo i dorozhnogo kompleksa: materialy Mezhdun. nauchno-praktich. simpoziuma [Development of modern technologies and materials for energy efficiency, reliability and safety objects of Architecture and Civil Engineering and Road Complex: Works of the International scientific and practical symposium]. Saratov, 2010. pp. 19–23.
7. *Nizina T.A., Yudin V.A, Kislyakov P.A., Kireev A.A.* Applying of the method of differential scanning calorimetry to investigate the properties of the epoxy composites modified by nanoparticles. VESTNIK TGASU. 2011. № 1. pp. 145–150.
8. *Kislyakov P.A., Nizina T.A.* Nanomodified epoxy composites for construction purposes. Perspectivnye Materialy. 2010. № 9. pp. 113–116.
9. *Nizina T.A., Selyaev V.P. Kislyakov P.A., Nizin D.R.* Analysis of the influence of nanomodifier on the changes in the properties and structural heterogeneity of epoxy composites. Bulletin of the Volga regional branch RAACS. V. 15. Nizhny Novgorod: NNGASU. 2012. pp. 150–157.
10. *Yaschenko L.N., Todosiychuk T.T., Zapunnaya K.V., Krivchenko G.N.* Thermal properties of modified polyurethane. Polimerny zhurnal [Polymer Journal]. 2007. V. 29. № 4. pp. 253–258.

Contacts	**e-mail: nizinata@yandex.ru**

Dear colleagues!
The reference to this paper has the following citation format:

Fomin N.E., Nizina T.A., Yudin V.A., Kislyakov P.A., Kireev A.A. Analysis of the thermal properties of nanomodified epoxy composite. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2014, Vol. 6, no. 1, pp. 38–50. Available at: http://issuu.com/nanobuild/docs/nanobuild_1_2014_eng (Accessed __ _____ _____). (In Russian).