

УДК 614.895.5

## Модификация полиарамидных волокон углеродными наноструктурами для повышения термической стойкости в условиях горения углеводородов

### Modification of polyaramide fibers with carbon nanostructures to increase thermal stability under conditions of hydrocarbon combustion

*А.Н. Пономарев<sup>1</sup>,  
канд. тех. наук, профессор,*

*И.А. Зелинская<sup>2</sup>,*

*В.А. Борисова<sup>2</sup>,*

*В.И. Гуменюк<sup>3</sup>,*

*д-р тех. наук, профессор*

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»,

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России,

<sup>3</sup>ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

*A.N. Ponomarev<sup>1</sup>,  
Ph.D. of Engineering Sciences,  
Full Professor,*

*I.A. Zelenskaya<sup>2</sup>,*

*V.A. Borisova<sup>2</sup>,*

*V.I. Gumenyuk<sup>3</sup>,*

*Holder of an Advanced  
Doctorate (Doctor of Science) in  
Engineering Sciences*

<sup>1</sup>RUDN University,

<sup>2</sup>Saint-Petersburg University of state fire service of EMERCOM of Russia,

<sup>3</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

#### Аннотация:

Проводилось исследование термической стойкости полиарамидных нитей, модифицированных эпоксидными композициями, в структуру которых были депонированы одностенные углеродные нанотрубки «TUBALL Nanotubes», астралены и углерон. Осуществлен анализ термогравиметрических характеристик образцов (температуры начала термической деструкции и воспламенения вещества, тепловой эффект реакции горения) при нагревании, а также исследована структура модификаторов методом атомно-силовой микроскопии. Результаты проведенных экспериментов позволяют сделать вывод о возможности использования модифицированных волокон полиарамидов в защитной одежде пожарных в связи с их улучшенными показателями термостойкости, в условиях горения углеводородов.

**Ключевые слова:** кевлар, наноструктуры, астралены, углерон, одностенные углеродные нанотрубки, этанол, эпоксидный композит, горение углеводородов, термическая стойкость.

#### Abstract:

Investigations were made of the thermal stability of polyaramide yarns modified with epoxy compositions. Single-walled carbon nanotubes «TUBALL Nanotubes» were deposited in epoxy compositions, astral and carbon. The analysis of the thermogravimetric characteristics of the samples is carried out (the temperature of the onset of thermal destruction and ignition of the substance, the thermal effect of the combustion reaction). Using atomic force microscopy, the structure of modifiers was studied. The results of the experiments confirm the possibility of using modified polyaramide fibers due to their improved heat resistance indicators of firefighters protective clothing under conditions of hydrocarbon combustion.

**Key words:** kevlar, nanostructures, astralen, carbon, single-walled carbon nanotubes, ethanol, epoxy composite, hydrocarbon combustion, thermal stability.

#### Введение

Повышение работоспособности и безопасности сотрудника пожарно-спасательных формирований при исполнении его служебных обязанностей, а также сохранение его здоровья возможно только при использо-

вании защитной формы одежды, минимизирующей воздействие опасных факторов пожара, в том числе, высоких температур [1]. Большая часть ассортимента защитной одежды, позволяющая работать в условиях высоких температур, открытого пламени, а также для обеспечения защиты от осколков и механических повреждений, производится с использованием плетеного синтетического полиарамидного волокна.

Несмотря на все свои преимущества, материалы, изготовленные на основе полиарамидных волокон, подвержены разрушению и преждевременному старению под влиянием ряда факторов, характерных горению углеводородов.

В качестве метода совершенствования тканевого состава боевой одежды пожарного был предложен и проанализирован вариант модификации нитей полиарамидного композитного материала (кевлара) путем введения в структуру образцов углеродных наноструктур (УНС) – одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [6], астраленов и углерона [2]. Модификация образцов полиарамидов с использованием УНС позволяет повысить прочностные характеристики волокон за счет связывания модификаторов с поверхностными слоями тканевых матриц, повысить термическую стойкость полиарамидов, благодаря антиокислительным свойствам модификаторов. Это позволяет замедлить деструкционные процессы за счет увеличения энергии, требующейся для разрушения структурированного образца, увеличить отражательную способность материала за счет заполнения модифицирующим составом микротрещин, способных к поглощению света и излучения.

Целью настоящей работы являлось получение экспериментального подтверждения повышения термической стойкости защитной формы одежды пожарных и спасателей путем модификации полиарамидных волокон суспензиями, содержащими УНС.

#### **Материалы и методы исследования**

Объектом исследования являются полиарамидные нити [3], модифицированные эпоксидными композициями, содержащими углеродные наночастицы. Подготовка суспензий, содержащих УНС, проводилась при температуре 20оС путем ультразвукового диспергирования наночастиц (ОУНТ«TUBALL Nanotubes» [6], астралены [4], углерод [5] и их смеси) в этаноле при воздействии источника ультразвука (мощность установки 1 кВт,

частота 60 кГц, время обработки 120 сек). В результате было получено три вида суспензий для обработки нитей с концентрациями УНС 0,5–1,0 об. %. Образцы полиарамидных волокон длиной 20 см погружались в полученные суспензии на 24 часа, после чего высушивались при комнатной температуре в течение 72 часов. Ряд образцов, модифицированных астраленами, обрабатывался в растворе этанола с углероном.

Для подготовки модифицирующего состава использовалось эпоксидное связующее «ЭпоксипАН», с диспергированными астраленами и ОУНТ «TUBALL Nanotubes» производства компании OCSiAl [6]. Подготовка модифицированных УНС суспензий осуществлялась путем введения под действием ультразвука в структуру низкомолекулярного отвердителя УНС.

Характеристики модифицированных волокон полиарамидов были исследованы с использованием метода дифференциально-термического и термогравиметрического анализа согласно методике [7] на установке «Termoscan-2». С целью анализа характеристик наночастиц, как модифицирующего материала, было проведено исследование структуры углеродных наночастиц методом атомно-силовой микроскопии [8] на установке «Ntegra Spectra» производства компании NT-MDT.

#### **Исследование топологии углеродных наноструктур методом атомно-силовой микроскопии**

Образцы спиртовых суспензий с астраленами и ОУНТ помещали на слюдяную подложку, после чего происходило испарение жидкости при температуре 70–80оС в течение 10 мин. Далее проводилась оценка структуры поверхности сухого остатка.

При исследовании топологии астраленов отмечено, что углеродные наноструктуры, находящиеся на поверхности подложки, образуют шарообразные агрегации диаметром порядка 0,3–1 мкм (рис. 1, а) с расстоянием между наночастицами 0, 2–2,5 мкм.

Агрегации ОУНТ представляют собой протяженные длиной 0,5–3 мкм и диаметром 10–20 нм (рис. 1, б).

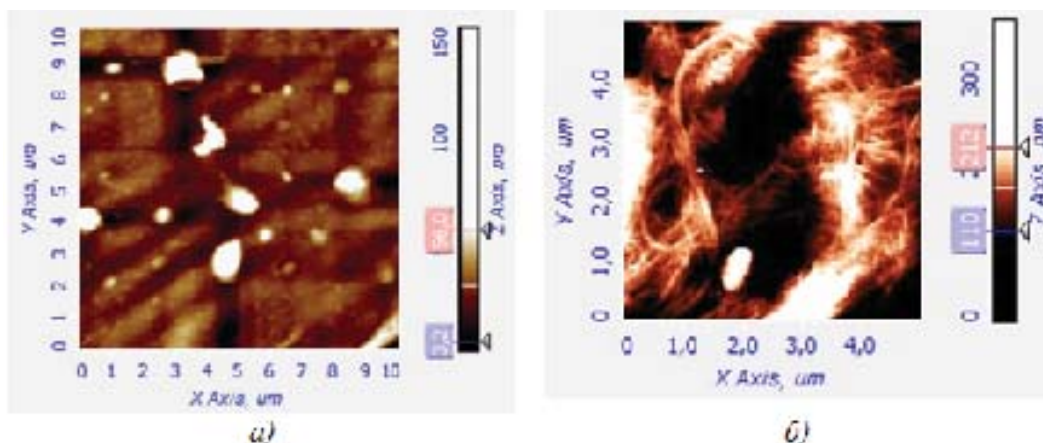


Рис. 1. АСМ-скан твердого остатка УНС на слюдяной подложке после испарения этанола: а) – астраленов; б) – ОУНТ

Исследование термолитиза наномодифицированных полиарамидов методом дифференциально-термического анализа

Для оценки поведения модифицированных материалов, в условиях термического воздействия был проведен эксперимент по исследованию показателя горючести модифицированных нитей в установке «Термоскан-2» [9, 10].

Результаты экспериментальных данных показывают, что в интервале температур 150–350°С наибольший тепловой эффект наблюдается для контрольного образца (необработанного кевлара).

При этом минимальное значение теплового эффекта, показателем которого является разность температур от начала термической деструкции до воспламенения, отмечается для кевлара, модифицированного спиртовой суспензией с астраленами.

Температура, при которой наблюдается термическая деструкция кевларового волокна, контрольного образца и нити модифицированной спиртовой суспензией «астрален/углерон» составляет порядка 470°С, в то время как для двух других образцов, подвергшихся модификации спиртовой суспензией с астраленами и суспензией с углероном, резкого изменения температуры не наблюдается вплоть до 500°С, что свидетельствует о более высокой термической стойкости данного образца (рис. 2).

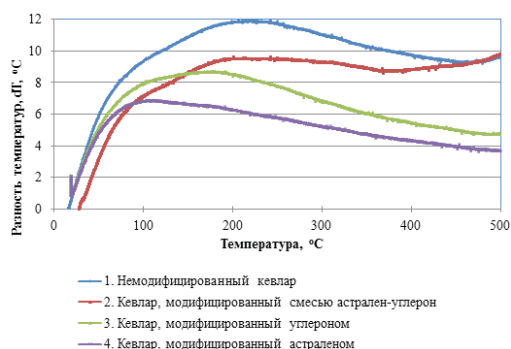


Рис. 2. Результаты дифференциально-термического анализа нитей кевлара, модифицированных суспензиями этанола с УНС

После анализа процессов термолитиза и горючести образцов полиамида, обработанных спиртовыми наномодифицированными суспензиями, был проведен анализ для образцов, обработанных при помощи эпоксидного нанокompозита «ЭпоксипАН» с добавлением углеродных нанотрубок и астраленов.

Для нитей модифицированного кевлара в интервалах температур до 500°С, полного прекращения экзотермических реакций, как и для контрольного образца, не наблюдается. Для образца кевлара, обработанного составом «ЭпоксипАН» с добавлением в отвердитель астраленов, отражено значительное (порядка 100°С) увеличение температуры начала термической деструкции и температуры воспламенения (рис. 3).

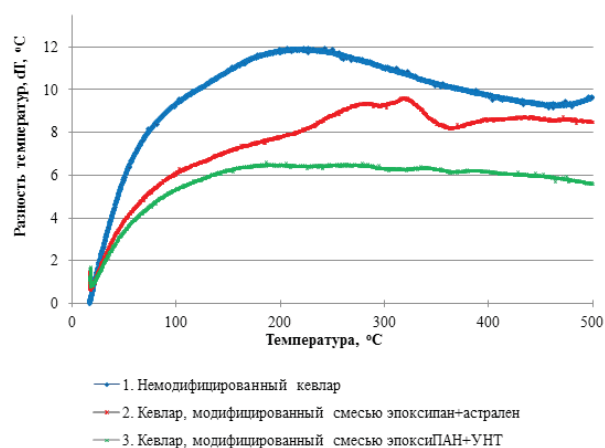


Рис. 3. Результаты дифференциально-термического анализа нитей кевлара, модифицированных нанокompозитом «ЭпоксипАН» с УНС

Для температур, характерных для горения твердых материалов (150°С–350°С), наибольший тепловой эффект наблюдается при нагревании контрольного образца. Минимальное значение теплового эффекта среди образцов наблюдается для кевлара, модифицированного нанокompозитом «ЭпоксипАН» с ОУНТ (Таблица).

**Таблица Анализ графика ТГ-кривых нитей кевлара, обработанного наномодифицированным композитом «ЭпоксиПАН»**

Образцы	Чистый кевлар	Кевлар (ОУНТ+ «Эпокси-ПАН»)	Кевлар (астрален+ «Эпокси-ПАН»)
Температура начала термической деструкции, °С	115	123	217
Температура воспламенения вещества, °С	222	186	318
Температура прекращения экзотермических реакций, °С	полного прекращения термических реакций не наблюдается		
Дельта температуры от начала термической деструкции до воспламенения, °С	2,00	0,83	1,58

Исследование термолитиза наномодифицированных полиарамидов методом термогравиметрического анализа

По результатам исследования термолитиза наномодифицированных полиарамидов методом термогравиметрического анализа наблюдается потеря массы контрольного образца при достижении температуры 300°С, в то время как для кевлара, модифицированного эпоксидным композитом с ОУНТ, потеря массы происходит без резких скачков и пиков, а также в меньших объемах, что позволяет сделать вывод о большей устойчивости наномодифицированных волокон. При этом для образца, модифицированного спиртовой суспензией «астрален/углерон», наблюдается наиболее равномерное распределение величины улетучившейся массы на протяжении всего периода нагрева (рис. 4).

Сравнивая характер процесса потери массы исследуемых образцов кевларовых нитей, можно отметить, что для образца кевлара, обработанного композитом «ЭпоксиПАН» с ОУНТ, наибольшая потеря массы происходит при нагреве до 75°С, что связано с улетучиванием поверхностных примесей (предположительно, неполимеризовавшихся смол). В дальнейшем потеря массы сокращается, и снова становится заметной лишь при нагреве выше 265°С, после чего потеря массы сокращается в десятки раз. Для кевлара, модифицированного смесью «ЭпоксиПАН» с астраленами, характерно равномерное распределение потери массы при нагреве до 400°С, после чего величина потери массы сокращается, масса образца при нагреве улетучивается медленнее по сравнению с контрольным образцом.

**Выводы**

1. Для образцов волокон, модифицированных суспензиями наночастиц, наблюдается увеличение температуры начала термической деструкции и температуры воспламенения, а также увеличение теплового эффекта реакции горения, что подтверждает предположение о положительном воздействии наномодификации на термическую стойкость волокон.
2. Сравнительный анализ образцов показал, что добавление УНС сокращает показатель потери массы при нагреве. У образцов кевлара, с добавлением астраленов в структуру отвердителя, потеря массы происходит равномерно, без резких скачков и пиков, что позволяет сделать вывод о повышении термической устойчивости образцов по сравнению с исходным материалом.

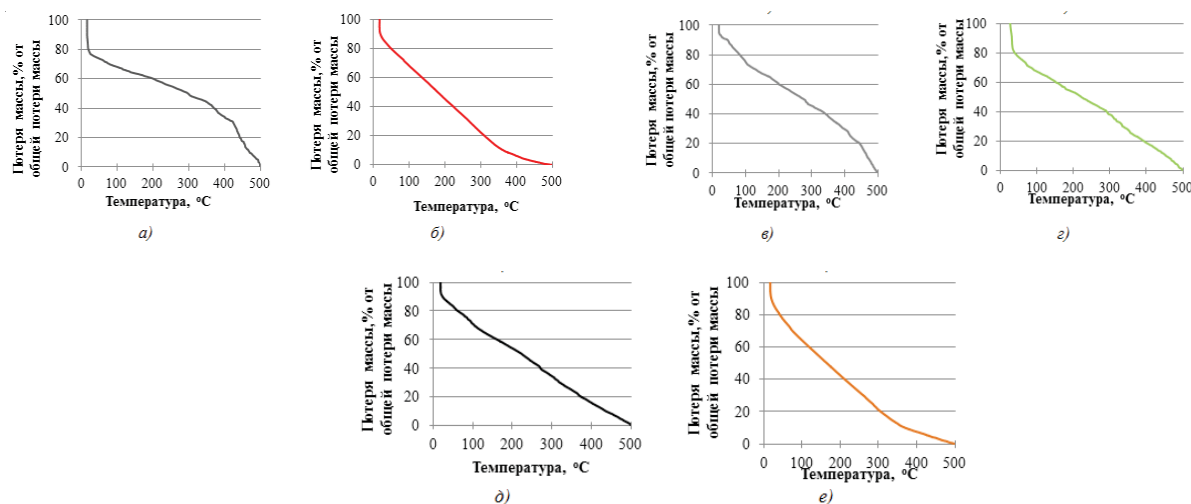


Рис. 4. Дифференциальные (слева) и интегральные (справа) термогравиметрические кривые: а) – чистого кевлара; б) – кевлара, модифицированного нанокомпозитом «ЭпоксиПАН» с добавлением астралена; в) – кевлара, модифицированного спиртовой суспензией с астраленами; г) – кевлара, модифицированного спиртовой суспензией со смесью «астрален/углерон»; д) – кевлара, модифицированного спиртовой суспензией с углероном; е) – кевлара, модифицированного нанокомпозитом «ЭпоксиПАН» с добавлением ОУНТ.



3. Изображение топологии, используемых в исследовании УНС, полученное методом атомно-силовой микроскопии, служит доказательством того, что наноструктуры равномерно распределены и имеют сравнительно небольшие по размеру агрегаты, что позволяет им, как модификаторам, поддерживать достаточно высокую термическую и прочностную стабильность.
4. Наномодификация тканевых составов позволит улучшить показатели термостойкости защитной одежды в условиях ее эксплуатации в чрезвычайных ситуациях. Обработка тканевых составов защитной одежды УНС оказывает положительное влияние на ее качественные характеристики, что позволяет повысить работоспособность и безопасность пожарных и спасателей при тушении пожара и проведении аварийно-спасательных работ.
3. ГОСТ Р 53019-2008 Нитки швейные для изделий технического и специального назначения. Технические условия.
4. Ponomarev A.N., Shamesa A.I. (February–March 2009). “Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles”, *Diamond and Related Materials*, 18: 505–510.
5. Пономарев А. Н., Юдович М. Е., Козеев А. А. «Сульфаддукт нанокластеров углерода и способ его получения», Заявка на изобретение РФ № RU 2010105074/20(007140), приоритет от 08.02 2010 г.
6. Одностенные углеродные нанотрубки – OCSiAl. URL: [www.ocsial.com/ru/material-solutions/tuball](http://www.ocsial.com/ru/material-solutions/tuball) – (дата обращения – 09.04.2019).
7. ГОСТ Р 53293-2009. Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа.
8. ГОСТ Р 8.700-2010 ГСИ. Методика измерений эффективной высоты шероховатости поверхности с помощью сканирующего зондового атомно-силового микроскопа.
9. Уэндландт У., Термические методы анализа, пер. с англ., М., 1978.
10. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа, М.: МГУ им. Ломоносова, 2011- СПб: СПб ГЛТА, 2006. - 60 с.

### Литература

1. Федеральный закон №123-ФЗ от 22.07.2008 г. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.
2. Пономарев А.Н., Юдович М.Е., Груздев М.В., Юдович В.М. Неметаллическая наночастица во внешнем электромагнитном поле. топологические факторы взаимодействия мезоструктур // Вопросы материаловедения – 2009. № 4 (60). – С. 59 – 64. URL: <http://www.crism-prometey.ru/science/editions>.