УДК 678.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-102-106

*Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, В. В. Пудовкин, В. С. Сахнова***ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ШУНГИТ*****Волжский политехнический институт (филиал)****Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: keibal@mail.ru

В работе приведены результаты исследования эпоксидных композиций, содержащих в качестве наполнителя шунгит МК-2. Показано, что шунгит повышает стойкость к термоокислительной деструкции эпоксидного композита, а также увеличивает огнетеплостойкость эпоксидного покрытия на металле с 4 до 7 минут. Кроме того, эпоксидные составы, содержащие шунгит, характеризуются увеличением адгезионных свойств к металлу в среднем на 30 %.

Ключевые слова: эпоксидная смола, защитное покрытие, шунгит, огнетеплозащита.

Введение

Эпоксидные композиционные материалы (ЭКМ) нашли широкое применение в строительстве, ракетной и космической технике, авиации, машиностроении и других отраслях. Это обусловлено, прежде всего, тем, что эпоксидные смолы после отверждения характеризуются высокими физико-механическими, диэлектрическими свойствами, стойкостью к различным агрессивным средам и высокой теплостойкостью, а также высокой адгезией к большинству материалов [1].

Для регулирования свойств ЭКМ в них вводят различные наполнители. Наиболее широко в эпоксидных композициях используются следующие мелкодисперсные наполнители: тальк, кварцевая, фарфоровая, слюдяная мука, измельченное стекло, кизельгур, маршалит, цемент, асбест, диоксид титана, виброизмельченный кокс, металлические порошки, древесная мука и др.

В настоящее время не ослабевает интерес к созданию полимерных композиционных материалов, модифицированных углеродными частицами [2]. В связи с этим актуальной задачей сегодня является поиск альтернативных недорогих природных источников углеродных частиц для модификации композитов на основе олигомерных, в первую очередь, эпоксидных смол.

Перспективным путем решения поставленной задачи является использование в рецептурах ЭКМ природного углеродного минерала шунгита. Содержание углерода в шунгитовых породах составляет от нескольких долей до 98 %, масс. [2]. Кроме того, углерод в шунгитах образует фуллероидные (фуллереноподобные) структуры, наличие которых может позитивно влиять на технологические и технические свойства материалов. При этом в отличие от чистых синтетических углеродных нанонаполнителей, шунгитовые характеризуются доступностью, относительно низкой стоимостью и наличием неуглеродных примесей (оксиды металлов, SiO_2 , соединения серы, вода и другие) [2].

Целью данной работы является исследование возможности применения шунгита в качестве полифункционального наполнителя огнетеплозащитных эпоксидных покрытий.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденные полиэтиленполиамином (ПЭПА).

В работе использовали шунгит МК-2 Зажогинского месторождения в виде тонкодисперсного порошка с фракцией частиц 0,2 мкм и массовой долей углерода не менее 20 %.

Композиции готовились в два этапа – вначале навеску шунгита смешивали с полиэтиленполиамином, а затем указанную смесь вводили в эпоксидную смолу. Далее, композиция перемешивалась в течение пяти минут с последующим отверждением при температуре 20 °С в течение 24 часов. Отвержденные образцы эпоксидных композитов термостатировали при 100 °С в течение 1 часа. Рецептуры представлены в табл. 1.

© Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., Пудовкин В. В., Сахнова В. С., 2020.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340001 р-а.

Таблица 1

Рецептуры исследованных композиций

Ингредиент	Номер композиции			
	1	2	3	4
	Содержание компонентов, масс.ч			
Эпоксидная смола ЭД-20	100,0	100,0	100,0	100,0
Отвердитель аминного типа ПЭПА	15,0	15,0	15,0	15,0
Шунгит МК-2	0	1,0	3,0	5,0

Содержание летучих веществ определяли по изменению массы образцов в соответствии с ГОСТ 22456-77.

Водопоглощение при комнатной температуре согласно ГОСТ 4650-2014.

Результаты исследования стойкости к действию химических сред композиций проводилось согласно ГОСТ 12020-72. Полученные свойства эпоксидных композитов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые свойства эпоксидных композитов

Показатель	Номер композиции			
	1	2	3	4
	Значение показателя для композиции			
Массовая доля летучих веществ, %	0,1	0,4	0,2	0,2
Водопоглощение, %	0,55	0,61	0,60	0,66
Изменение массы после действия ацетона, %	4,35	-7,35	0,76	-1,07

Показатель выхода летучих веществ указывает на прочность сшивки молекул эпоксидной смолы и отвердителя. Чем меньше летучих веществ в композиции, тем прочнее химическая связь отвердитель – эпоксидный олигомер. При оценке влияния шунгита на основные свойства эпоксидных композитов отмечен незначительный рост содержания летучих веществ в композициях, а также водопоглощения. Однако, полученные значения указанных показателей у модифицированных образцов сопоставимы с контрольным образцом (не содержащим шунгит) и не превышают 1 % (табл. 2).

Длительность защитного действия эпоксидных покрытий определяется как составом композиций, так и спецификой воздействия внешней среды. Оценка стойкости ЭКМ к действию растворителя проводили путем экспозиции в ацетоне. На основании результатов испытаний, представленных в табл. 2, можно заключить, что введение шунгита приводит к уменьшению стойкости к действию ацетона. Контрольный образец, не содержащий шунгит, характеризуется приростом массы из-за набухания. Образцы, содержащие шунгит, характеризуются отрицательными значениями изменения массы, а значит, меньшей стойкостью к действию ацетона.

Полученные данные следует в дальнейшем учитывать при корректировке рецептов эпоксидных композиций, содержащих шунгит.

Эпоксидные смолы характеризуются хорошей адгезией к большинству субстратов (металлы, силикатное стекло, синтетические волокна и пр.) ввиду наличия в смолах полярных реакционноспособных групп: эпоксидных и гидроксильных. Кроме того, известно, что частицы шунгита обладают биполярными свойствами. Указанное выше приводит к высокой адгезионной активности шунгита и его способности хорошо смешиваться со всеми веществами без исключения [2]. На основании этого было предположено, что эпоксидные композиции, наполненные шунгитом, должны обладать большей адгезией по сравнению с ненаполненными. Это предположение подтверждается экспериментальными данными, полученными при исследовании адгезионной прочности связи эпоксидных композиций, наполненных шунгитом, к металлу (Ст.3) методом равномерного отрыва (рис. 1). Наблюдается повышение показателя адгезионной прочности от 1,7 до 2,3 МПа, который достигает своего максимального значения при содержании шунгита в эпоксидной композиции 5,0 масс. ч.

Рис. 1. Влияние шунгита на адгезионную прочность связи эпоксидных композиций с металлом

Шунгит обладает рядом неспецифических свойств: при воздействии на него повышенных температур (450–1100 °С) происходит вспучивание, сопровождающееся изменениями свойств. Вспученный шунгит отличается высокой термостойкостью, прочностью, огнестойкостью и отражающей способностью [3].

Устойчивость отвержденных ЭКМ к термоокислительной деструкции оценивалась по величине коксового остатка (КО) после воздействия повышенных температур 300–500 °С в течение 10–30 мин.

В табл. 3 приведены сравнительные результаты исследования ЭКМ на стойкость к термоокислительной деструкции.

Согласно табл. 3, имеет место увеличение коксового остатка образцов с ростом содержания шунгита, что положительным образом сказывается на повышении стойкости композитов к термоокислительной деструкции. Вполне ожидаемо, что наибольшее значение величины коксового остатка наблюдается у эпоксидного композита с 5 масс. ч. шунгита МК-2.

Таблица 3

Исследование влияния шунгита на стойкость ЭКМ к термоокислительной деструкции

Содержание шунгита МК-2, масс.ч.	T = 300 °C			T = 400 °C			T = 500 °C		
	Время пиролиза, мин								
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
	Коксовый остаток, %								
Исходная композиция	99,2	95,8	90,9	65,0	50,2	29,1	18,8	17,0	4,1
1	99,4	96,2	95,3	74,5	59,6	50,7	28,0	20,1	16,5
3	99,2	97,8	96,0	86,0	67,0	57,9	28,5	21,9	18,0
5	99,5	98,7	96,8	90,4	79,0	68,0	29,7	22,6	19,4

Оценка влияния шунгита на эффективность теплозащитных свойств эпоксидных покрытий проводилась на металлической подложке. Толщина эпоксидного покрытия на металле – 2 мм. Испытания образцов на теплостойкость проводились путем определения времени и темпера-

туры прогрева подложки с момента достижения ею 100 °С и до полного разрушения покрытия. Нагрев образца проводился с помощью плазматрона Multiplaz-3500 с температурой пламени, равной примерно 1200 °С. Образец закреплялся в штативе под углом 90° к пламени плазматро-

на. Для уменьшения стока тепла и уменьшения погрешности опыта образец по краю изолировался асбестом (теплоизоляционная прокладка). Для измерения температуры бесконтактным способом на необогреваемой поверхности образца использовался пирометр.

На рис. 2 представлена зависимость температуры металлической подложки, на которую нанесена эпоксидная композиция, содержащая шунгит, от времени экспозиции композиции при повышенной температуре. Данная зависимость характеризует теплозащитные свойства ЭКМ.

Рис. 2. Влияние содержания шунгита на теплозащитные свойства эпоксидных композиций

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что на начальном этапе проведения испытания прослеживается лишь незначительная разница во времени достижения прогрева образцов до 100 °С. Далее, с увеличением содержания шунгита в композициях, увеличивается время прогрева образцов до температуры полного выгорания эпоксидного защитного покрытия (300 °С). Наибольшее время прогрева – 7 мин. соответствует образцу, содержащему 5 м. ч. шунгита на 100 м. ч. эпоксидной смолы, тогда как у контрольного образца полное разрушение покрытия достигается через 4 минуты. Таким образом, шунгит в эпоксидных композициях обеспечивает увеличение огнестойкости за счет способности к коксообразованию.

Выводы

Разработаны составы композитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20, содержащих модифицирующую добавку – шунгит, для защиты металлоконструкций, обладающие улучшенным комплексом свойств, таких как высокая огнестойкость и адгезия к металлу.

Одним из ключевых преимуществ природного источника углерода – шунгита – является его низкая стоимость по сравнению с другими итумисцентными добавками.

Кроме того, возможность поверхностной модификации шунгита, существенно расширит возможности его влияния на комплекс эксплуатационных свойств эпоксидных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Термостабильные композиционные материалы / Е. Н. Сабадаха [и др.] // Труды БГТУ. – 2017. – № 2 – С. 108–115.
2. Большаков, В. А. Исследование модификации шунгитом углепластика на основе эпоксидной матрицы / В. А. Большаков, Н. В. Антюфеева // Труды ВИАМ. – 2018. – № 3.
3. Загоруйко, Т. В. Использование термостойких материалов на основе легких заполнителей для повышения огнестойкости строительных конструкций / Т. В. Загоруйко, В. Т. Перцев // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – 2011. – № 1. – С. 29–31.

REFERENCES

1. Thermostable composite materials / E. N. Sabadakh [et al.] // Proceedings of BSTU. - 2017. - no. 2-P. 108-115.
2. Investigation of modification of carbon fiber based on epoxy matrix by shungite / V. A. Bolshakov, N. V. antyufeeva // Works of VIAM. – 2018. – №3.
3. Use of heat-resistant materials based on light aggregates to increase the fire resistance of building structures / T. V. Zagoruike, V. T. Pertsev // Bulletin of the Voronezh Institute of GPS EMERCOM of Russia, 2011, no. 1, Pp. 29-31.

N. A. Keibal, V. F. Kablov, V. V. Pudovkin, V. S. Sakhnova

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES CONTAINING SHUNGITE

**Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
Volgograd state technical University**

Abstract. The paper presents the results of a study of epoxy compositions containing MK-2 shungite as a filler. It is shown that shungite increases the resistance to thermal-oxidative degradation, as well as the heat-protective properties of epoxy compositions. In addition, epoxy compositions containing shungite are characterized by increased adhesion properties to the metal.

Keywords: epoxy resin, protective coating, shungite, fire protection.