
ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ НА ТРАНСПОРТЕ И ОБЪЕКТАХ ИНФРАСТРУКТУРЫ

АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ТУШЕНИИ ПОЖАРОВ

Б. Симендич;

В. Петрович.

**Высшая образовательная техническая школа профессионального обучения
г. Нови Сад, Республика Сербия**

Рассмотрены возможности применения наноматериалов для защиты материалов, которые подвержены пожарной опасности. Проведен анализ материалов, которые могут обеспечить защиту от огня, такие как углеродные нанотрубки и нанокремнезем. Описаны способности наноструктуры и/или наноболочки к набуханию при высокой термической обработке во время пожара.

Ключевые слова: нанопокрывание, нанокремнезем, углеродные нанотрубки, трудновоспламеняемость

1. Введение

Наука о наноразмерных объектах – это наука о самых маленьких материальных формах, которые существуют в наимельчайшем масштабе. В мелком масштабе атомы и молекулы осуществляют различное воздействие на вновь образованные материальные структуры. Приставка «нано» происходит от греческого «nanos», что означает «карлик». Поэтому нанометр является миллиардной частью метра или, для визуального сравнения, нанометр равен 1/80 000 части диаметра человеческого волоса. Для дальнейшего сравнения, длина кровяной клетки составляет 7 000 нанометров, такая же, как и длина одной макромолекулы целлюлозы, а молекула воды имеет диаметр 0,3 нанометра. Мельчайшая область масштабирования материала находится в диапазоне от 100 нанометров до нескольких десятков нанометров, что составляет размер атома. Свойства материалов на наноуровне существенно отличаются от их свойств на больших масштабах (макроуровне). Изучение структуры и свойств материалов на наноуровне положило начало нанонауки, которая определяется как изучение явлений и поведения материалов на атомном, молекулярном и микромолекулярном уровнях. Нанотехнология включает в себя группу методов (проектирование, характеристика, обработка, использование структурных форм, методов и систем), направленных на получение определенных свойств, размеров и форм материалов на наноуровне. Появление нанотехнологий связано с открытием атомно-силовой микроскопии (АСМ), использование которой началось в 1980 г. [1–3].

2. Наноматериалы

Хотя определение наноматериалов достаточно широко, в самом широком смысле наноматериалы включают все материалы, по меньшей мере, одним размером – менее 100 нанометров. Материалы, имеющие один наноразмер, в основном являются слоистыми структурами, такими как, например, тонкие пленки и покрытия. Некоторые формы компьютерных чипов относятся к этой категории. К материалам, имеющим два наноразмера, относятся, например, нанотрубки и нанопровода. Соответственно, к материалам, имеющим

все три наноразмера, относятся наночастицы, например, осадки и коллоидные частицы, а также квантовые точки (тонкие частицы для полупроводников). Нанокристаллические материалы, полученные на наноуровне, также относятся к этой категории. Некоторые эти материалы находятся в процессе развития, в то время как другие из них уже имеют свои коммерческие приложения [1].

Двумя основными факторами, обуславливающими свойства этих материалов, существенно отличающихся от свойств материалов на макроуровне, являются: повышенная относительная удельная площадь поверхности и квантовый эффект. Эти факторы могут изменить, а именно улучшить свойства материалов, такие как: реакционная способность, механическая прочность и диэлектрическое свойство. Одна из причин для улучшения свойств материалов заключается в том, что, когда размер одной частицы уменьшается, большая часть атома находится на поверхности по отношению к доле атома, который находится внутри частицы. Если мы примем во внимание уже известные факты, что происходит выход химической реакции и катализ по отношению к площади поверхности, то ясно, что при данной массе материалов в виде наночастиц, они будут более активными, чем материалы на макроуровне. Эти интенсивные реакции могут привести к образованию различных форм, которые смогут быть зафиксированы только при использовании атомно-силовой микроскопии. На рис. 1 показан пример кластеров висмута, сделанных с использованием атомно-силовой микроскопии [1–3].

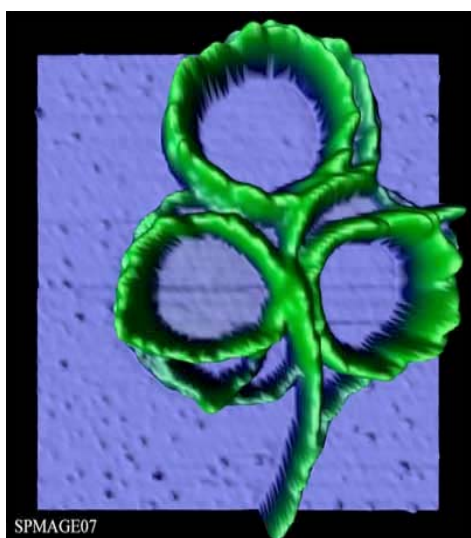


Рис. 1. Образец кластеров висмута, сделанный с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ). Длина волокна составляет два нанометра



Рис. 2. Взрыв нанопорошка при интенсивной термической обработке

В зависимости от расположения основных конструктивных элементов, наноматериалы могут демонстрировать как положительные, так и отрицательные свойства, такие как склонность к взрыву при воздействии интенсивной термической обработки, как показано на рис. 2. Такого рода взрыв происходит с большинством органических материалов, многих металлов и некоторых неметаллических материалов (если они не полностью окислены, таких как SiO_2 и TiO_2), которые могут, если их частицы достаточно равномерно распределены в воздухе, вызвать взрыв, при условии, что они находятся в контакте с источником зажигания. Предел размера частиц, которые могут привести к взрыву, согласно Притчарду, составляет 500 μ .

2.1. Углеродные нанотрубки

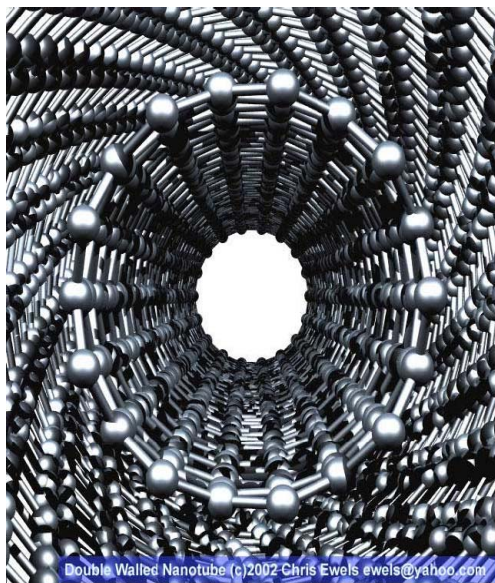


Рис. 3. Двойные стенки углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки были разработаны в 1992 г. путем изгибания нанослоёв графита. Есть два типа углеродных нанотрубок: однослойные и многослойные нанотрубки (рис. 3). Оба типа характеризуются диаметром (в несколько нанометров) и длиной (в несколько микрон) до максимальной длины 1 см. Углеродные нанотрубки играют важную роль в материальной инженерии из-за их ярко выраженных химических и физических свойств. Они обладают исключительно высокой механической прочностью (модуль Юнга превышает значение 1 ТПа и может достигать прочности алмаза). Среди других примечательных свойств также можно выделить их гибкость и высокую электропроводность.

Эти свойства открывают широкий диапазон применения, наиболее распространено: применение в армированных композиционных материалах, датчиках в нанoeлектронике и дисплеях. Углеродные нанотрубки до сих пор имеют ограниченное коммерческое применение [3, 4].

2.2. Тройные стенки наноматериалов

2.2.1. Наночастицы

Наночастицы определяются как частицы с размерами менее 100 нанометров. Присутствие наночастиц в природе имеет большое значение, например в качестве продуктов фотохимической и вулканической активности, которая генерируется растениями и водорослями. Наночастицы формировались на протяжении тысяч лет в качестве продуктов горения или термической обработки в процессе приготовления пищи, а также в течение последних ста лет как продукты сгорания для двигателя транспортного средства. Наночастицы, полученные с помощью спроектированной обработки, такие как, например, оксиды металлов, представляют значительное меньшинство по сравнению с вышеупомянутыми частицами. Значимость наночастиц зависит от совершенствования их свойств (химической реакционной способности, оптических свойств) по сравнению со свойствами тех же самых материалов, но на макроуровне [3–5].

Наночастицы могут быть включены в новые продукты в качестве сырья, ингредиентов или добавок. Их применение в косметике включает в себя определенные риски, связанные с их токсичностью. В большинстве случаев наночастицы имеют связь с конечным продуктом. Тем не менее, в некоторых случаях они могут быть свободными или пребывать во взвешенном состоянии в жидкости. В этом случае, независимо от того, являются ли они свободными или пребывают во взвешенном состоянии, наночастицы имеют значительное влияние на безопасность здоровья человека и окружающей среды.

2.2.2. Нанокompозиты

Нанокompозиты являются новой разработкой в области огнестойкости и имеют значительные преимущества по сравнению с обычными продуктами, которые обычно требуют высокого уровня упаковки. В общем случае, когда образуются композиты, две или более физически разделенные фазы (как правило, полимерная матрица и усиливающий элемент) объединяются в одно, свойства полученного продукта совершенствуются, становятся лучше, чем свойства отдельных фаз. Структура и свойства композиционных материалов

в значительной мере зависят от фазы структуризации и межфазных свойств компонентов. Наноккомпозиты основаны на том же принципе и образуются путем слияния фаз на наноуровне. В результате, наноккомпозиты показывают значительное улучшение свойств по сравнению с микрокомпозитами или полимерными композиционными материалами, полученными традиционными методами. Полимерно-слоистые силикаты являются наиболее общей группой наноккомпозитов. Использование этой технологии началось в 1990 гг. Из-за высокой степени дисперсности, присутствующей в нанометровых значениях, наноккомпозиты показывают значительное улучшение свойств по сравнению с чистыми полимерными структурными составляющими или полимерными композиционными материалами, полученными традиционными методами. Их основными преимуществами являются более низкий вес, более высокий модуль упругости и механической прочности, снижение газопроницаемости, повышение устойчивости к воздействию растворителей и повышенной термической стабильностью. Их механические свойства лучше, чем у фиброармированных однонаправленных полимеров, так как армирование неорганических слоев проявляется в двух, а не в одном измерении. Из-за масштаба длины, вызванной пониженной дисперсией, наноккомпозиты, как правило, прозрачные. Они также показывают значительное увеличение термической стабильности и свойств негорючести [1, 3, 4].

3. Структура и свойства слоистых силикатов

Слоистые силикаты, из-за их химически стабильных силоксановых поверхностей, больших площадей поверхностей, высокого отношения ширины к высоте (соотношение сторон) и высокой действенности, широко используются для формирования органо-неорганических наноккомпозитов. Их высокое аспектовое соотношение и высокие значения механической прочности делают их очень хорошими элементами армирования. Два особых свойства, которые делают их настолько эффективными в формировании наноккомпозитов:

– Высокая степень химической активности, что дает плавное включение силикатных нанослоев в отдельные слои. В результате можно достичь соотношения сторон 100–1000 (по сравнению с 10 для слабодисперсных частиц). Такого рода наслоения нанослоев обеспечивают самую высокую степень межфазного контакта наноструктур органических и неорганических фаз;

– Адаптивность их поверхностной структуры способствует эффективной ионообменной реакции органических и неорганических катионов.

Силикаты, которые наиболее часто используются в наноккомпозитах – это слоистые силикаты (глинистые минералы) или филлосиликаты (каменные минералы). Глинистые минералы состоят из двух структурных единиц. Одна из них – это пластина, состоящая из тетраэдров кремния-диоксида в виде гексагональной решетки, где вершины тетраэдров расположены в одном направлении, так что эта структура идентична структуре филлосиликатов. Другой структурный блок состоит из двух слоев плотно сжатых атомов кислорода или гидроксильных групп, с внедренными атомы алюминия, железа или магния таким образом, что каждый атом выставляется на равном расстоянии шести атомов кислорода или гидроксильных групп [5, 6].

Большинство глинистых минералов – это слои, которые образуют две структурные единицы, а именно, тетраэдрический и октаэдрический типы. Самый простой из них, так называемые сэндвичи, изготовлены из одного слоя тетраэдрического диоксида кремния с октаэдрическим алюминиевым слоем. Эта структура называется каолинит, структура помечена как (1: 1). Другой основной тип слоистой структуры помечен как (2: 1) (структура минералов смектита), которая состоит из одного октаэдрического слоя, который расположен между двумя тетраэдрическими слоями. В минералах смектита октаэдрические слои могут быть заполнены магнием, железом, ионами малых металлов или алюминием [4]. Одним из наиболее широко используемых минералов в наноккомпозитах из этой группы является монтмориллонит, структура которого показана на рис. 4.

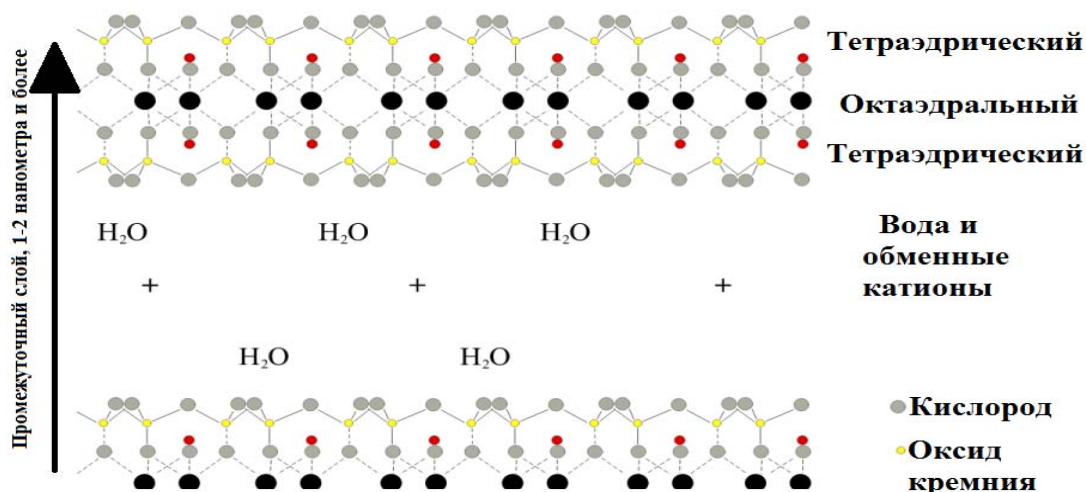


Рис. 4. Структура монтмориллонита

Огнезащитные силикаты

Монтмориллонитовые минералы часто используются для производства нанокомпозитных материалов из-за их малого размера частиц, что способствует их относительно легкой диффузии в полимерной матрице. Как и у других силикатных минералов, они также имеют высокое аспектовое отношение (10–2000), которое необходимо для эффективной упаковки полимера. Примечательным свойством монтмориллонита является степень набухания, что во время термической обработки позволяет создавать большое количество интервалов в структуре минерала, таким образом, обеспечивая барьер для теплопередачи.

На рис. 5 показаны изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) органически модифицированного монтмориллонита ОММТ (а) и гидратированного алюмосиликата магния АТТР (б) [4].

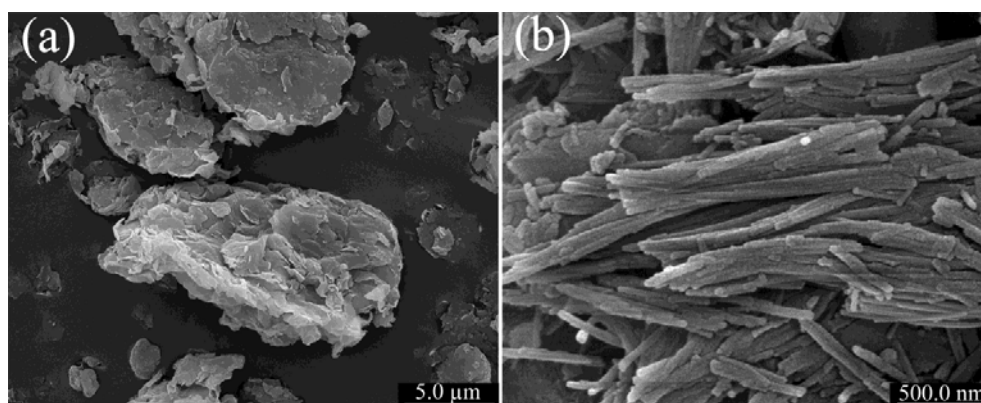


Рис. 5. Изображения, полученные с помощью СЭМ:
а) модифицированный монтмориллонит – ОММТ;
б) гидратированный алюмосиликат магния АТТР

4. Огнезащитный механизм материала

Принимая во внимание, что каждое пламя уникально, огнезащитные составы основываются на одном или комбинации нескольких известных механизмов. Такими механизмами являются:

– Набухание нанослоя во время горения и формирования защитного покрытия на материале, который предотвращает поступление кислорода и функционирует в качестве огнезащитного. Механизм этого процесса показан на рис. 6;

– Побочные продукты, которые появляются в процессе горения (твердые или газообразные) и тормозят выделение тепла в процессе сгорания, таким образом, эффективно замедляют горение этого материала, пока, в конце концов, распространение огня не остановится;

– Низкомолекулярные вещества, называемые свободными радикалами, высвобождаются и вступают в реакцию с материалом и продуктами горения для того, чтобы замедлить или остановить пламя.

Некоторые антипирены (огнезащитные материалы) предназначены для одновременного использования двух или даже всех трёх из вышеупомянутых механизмов.

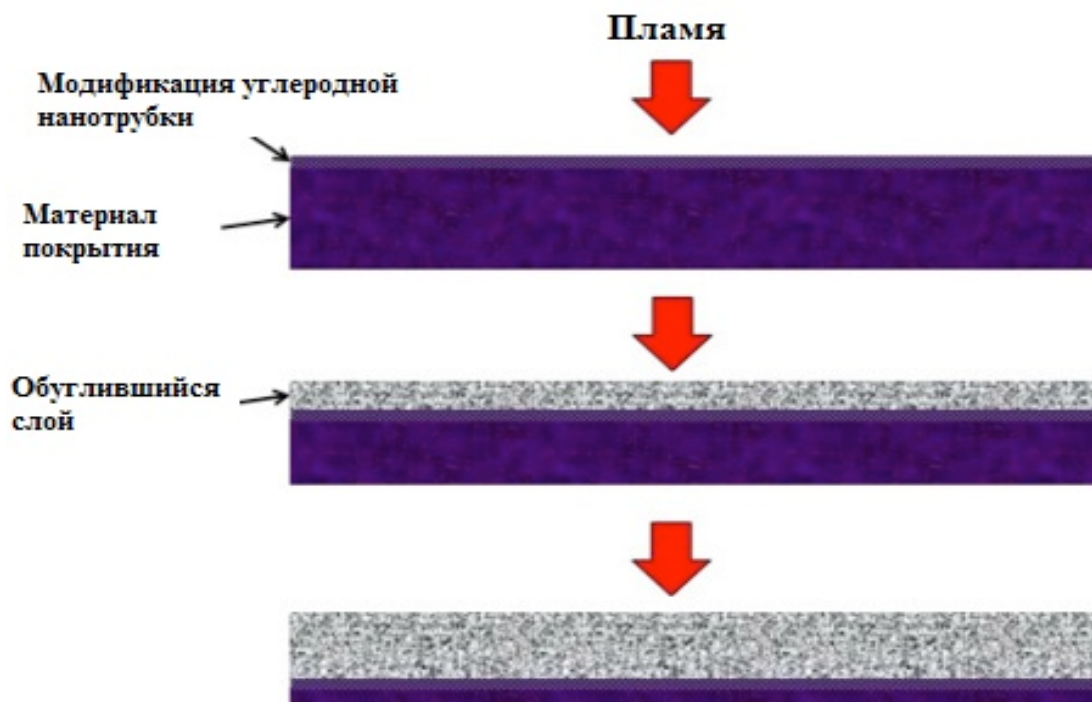


Рис. 6. Схема формирования защитного слоя в результате разбухания материалов углеродных нанотрубок при воздействии огня

Исследования показали, что добавление антипиренов в качестве текстильного покрытия приводит к образованию барьера. Ученые из Национального института стандартов и технологий (NIST) доказали, что углеродные нанотрубки могут быть использованы для изготовления покрытия, которое снижает воспламеняемость образованной пены. Они, как правило, используются как 35 % покрытия. Углеродные нанотрубки также формируют свой собственный воспламеняющий эффект, но в более низких концентрациях по сравнению с аналогичными наноматериалами. Это означает, что меньшее количество углеродных нанотрубок необходимо для достижения того же эффекта и он будет менее заметен в конечном продукте. Еще одно преимущество углеродных нанотрубок в том, что они могут быть использованы для увеличения огневого ингибирования материала как такового, они также повышают устойчивость материала к электростатическим зарядам. Только одно основное техническое препятствие до сих пор остается, а именно, как эффективно распределить углеродные нанотрубки в материале, чтобы получить максимальный эффект. Производители углеродных нанотрубок уже объявляют, что они разработали модифицированный вид углеродных нанотрубок – MWCNT для применения в качестве огнезащиты в текстильной промышленности таких материалов, как для обивки и штор [3–5].

На рис. 7 показано формирование защитного слоя в результате разбухания материала при воздействии пламени.



Рис. 7. Формирование защитного слоя в результате разбухания материала при воздействии огня

Возможные препятствия на пути использования углеродных нанотрубок

Недостатком в использовании углеродных нанотрубок в качестве текстильных антипиренов является выброс продуктов их сгорания, напоминающих асбестовые волокна, в окружающую среду. В настоящее время не существует единого мнения о последствиях, которые они оказывают на здоровье и безопасность, но есть опасения, что одно токсичное вещество (асбест), замененное другим, которое может оказывать еще более серьезные последствия. Эта проблема мешает использовать эти материалы в данное время [2, 7].

Для широкого применения нанопокровов требуются более глубокие научные знания о путях воздействия в течение всего срока их эксплуатации, а также необходимо получить детальные данные их токсичности. К сожалению, в то время как сравнение на основе количественных показателей известно, и оно положительно, производство прикладной нанотехнологии было заблокировано из-за опасений производителей и потребителей.

5. Заключение

В статье проанализировано влияние свойств нанокompозитов, прежде всего горючих материалов. Особый акцент сделан на характеристиках углеродных нанотрубок и одного типа силикатного наноматериала – монтмориллонита. Слоистые силикаты, в связи с их выраженными свойствами (химическая стабильность силоксановых поверхностей, большие площади поверхностей, высокое отношение ширины к высоте и высокие значения механической прочности), являются до сих пор наиболее широко используемыми материалами для формирования органо-неорганических нанокompозитов.

Углеродным нанотрубкам, в дополнение к их преимуществам по сравнению с другими материалами, присущи определенные недостатки. Одним из недостатков использования углеродных нанотрубок в качестве антипиренов в текстильной промышленности и в других органических материалах является высвобождение их продуктов сгорания в окружающую среду. Пока ещё нет точных данных о последствиях, которые они оказывают на здоровье и безопасность из-за своего сходства с асбестовым волокном, поэтому есть опасения, что одно токсичное вещество может быть просто заменено на другое, с возможно, даже более тяжелыми последствиями. Эта проблема должна положить конец широкому использованию этих материалов до получения однозначно положительного результата.

В настоящее время минералы монтмориллонита, в качестве подгруппы наносиликатов, часто используются для формирования нанокompозитов из-за их малого размера частиц, что позволяет относительно легко осуществлять диффузию в полимерной матрице. Как и в других силикатных минералах, они также имеют высокое аспектовое отношение (10–2000), которое необходимо для эффективной упаковки полимера. Замечательным свойством монтмориллонита является степень набухания, которая во время термической обработки

позволяет создавать большое количество пробелов в структуре минерала, таким образом, обеспечивая барьер теплопередаче.

Литература

1. Simendić B. Nanomaterijali-materijali budućnosti. Procena rizika. Kopaonik, 2009. P. 161–169.
2. Simendić B., Milanko V. Sintetičke nanočestice – rizik za zdravlje i okolinu. Procena rizika. Kopaonik, 2009. P. 169–176.
3. Horrocks A., Price D. Fire Retardant Materials, Woodhead Publishing Limited. Cambridge, 2001. P. 204–2016.
4. Wang J., Wang G. Influences of montmorillonite on fire protection, water and corrosion resistance of waterborne intumescent fire retardant coating for steel structure // Surface & Coatings Technology. 2013.
5. Wang L., Sheng J. Polymer 46. 2005. P. 6243–6249.
6. Carosio F., Kochumalayil J., Cuttica F., Camino G., Berglund L. Oriented Clay Nanopaper from Biobased Components and Mechanisms for Superior Fire Protection Properties. ACS Applied materials and Interfaces. 2014.
7. Syntetisch Nanmaterialen. Riskobeurteilung und Riskomanagment Grundlgebereich zum Aktionplan. Schweizerische. Eidgenossenschaft. 21/07.

