

УДК 678.01:536.21

О.І. БУРЯ, О.Ю. КУЗНЕЦОВА, Т.О. ПЕЛІНА

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОСТІЙКОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНУ ТА ФУЛЕРЕНОВІСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Дніпропетровський державний аграрний університет

Досліджено вплив вмісту вуглецевих наноструктур (фулерену C_{60} , фулеренової сажі, фулеренової черні) на термостійкість композитів на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2. Встановлено, що дані композити перевищують базовий полімер за даним показником на 17–73°C.

Вступ

У останні десятиліття спостерігається інтенсивний розвиток виробництва полімерів і композиційних матеріалів (КМ), що застосовуються в різних галузях промисловості та техніки і здатні не тільки з успіхом замінювати традиційні конструкційні матеріали, але й працювати в умовах, що виключають використання металів [1,2].

Окремим напрямком при створенні КМ є застосування в якості наповнювачів вуглецевих наноструктур. При цьому можуть суттєво змінюватися міцність, термостійкість та інші важливі експлуатаційні властивості полімерів [3].

Враховуючи вищевикладене, мета роботи полягала у використанні вказаних наповнювачів при розробці нових полімерних композиційних матеріалів на основі термостійкого ароматичного поліаміду фенілон С-2 (ФС-2).

Об'єкти та методи досліджень

Фенілон С-2 (ТУ 6-05-226-72) – лінійний гетероциклічний кополімер, що містить в основному ланцюзі макромолекули амідну групу – HNCO –, з'єднану по обидва боки фенільними фрагментами, одержують емульсійною поліконденсацією м-фенілендіаміну із сумішшю дихлорангідридів ізопталевої і терефталевої кислот, взятих у молярному співвідношенні 3:2 [4].

Для підвищення характеристик фенілону використовували дисперсні наноструктуровані вуглецеві наповнювачі, зокрема нанокластерні модифікатори: фулерен C_{60} , фулеренову сажу, фулеренову чернь у кількості 0,5, 1,5 і 3,0 мас. %.

Методика отримання композитів полягала у змішуванні компонентів прескомпозиції в обертальному електромагнітному полі з подальшим переробленням приготовленої таким чином суміші у виробі методом компресійного пресування при температурі 598 К і тиску 40 МПа.

При дослідженні термостійкості застосовува-

ли метод термогравіметричного (ТГ) аналізу з використанням дериватографа Q-1500Д системи Ф. Паулік, Й. Паулік і Л. Ердей фірми MOM (Угорщина). Дослідження виконували в спеціальних керамічних тиглях на повітрі в інтервалі температур 298–1073 К. Швидкість підйому температури – 10 град/хв, як еталонну речовину використовували Al_2O_3 , наважка речовини – 100 мг.

Результати і обговорення

Найчастіше поведінку матеріалів при нагріванні характеризують термостійкістю, основним методом визначення якої є ТГ-аналіз. Результати надані на рисунку і в табл. 1.

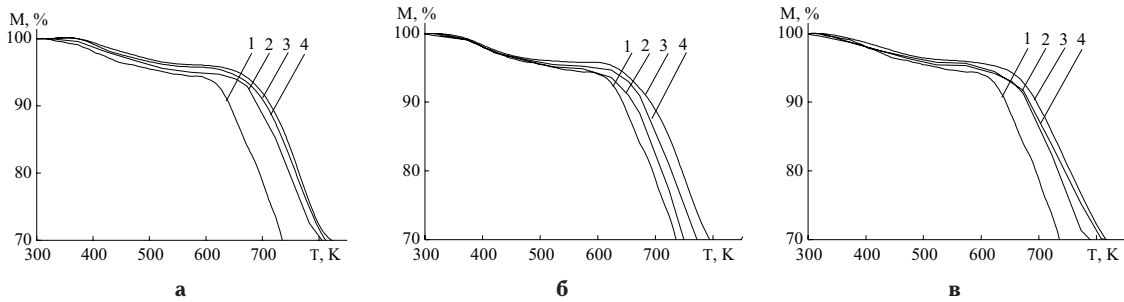
Таблиця 1

Термостійкість фенілону С-2 і композитів на його основі

Вміст наповнювача, мас. %	T_0	T_5	T_{10}	T_{20}
фенілон С-2+фулерен C_{60}				
0	293	533	642	695
0,5	293	610	698	749
1,5	293	660	712	768
3,0	293	642	708	755
фенілон С-2+фулеренова сажа				
0,5	293	555	662	712
1,5	293	632	695	745
3,0	293	610	679	728
фенілон С-2+фулеренова чернь				
0,5	293	600	680	732
1,5	293	632	697	756
3,0	293	610	686	745

Примітка: T_0, T_5, T_{10}, T_{20} – температури початку та втрати маси в кількості 5, 10, 20%, К

Як видно з даних табл. 1, термостійкість фенілону при введенні всіх наповнювачів поліпшується



ТГ-криві фенілолу С-2 (1) і КМ на його основі з різним вмістом фулерену C_{60} (а), фулеренової сажі (б), фулеренової чорні (в): 0,5 (2); 1,5 (3); 3,0 (4) мас. %

ся. Концентраційна залежність проходить через максимум при вмісті наповнювача 1,5 мас. %.

На рисунку показано, що контури всіх кривих «втрата маси—температура» аналогічні, тобто розкладання наповненого фенілолу перебігає подібно базовому. На першому етапі в температурному діапазоні 300–423 К спостерігається поступове зменшення маси (0,4–2,2%) за рахунок видалення вологи. Потім у тривалому температурному діапазоні (≈ 300 К) маса зразків залишається майже незмінною, після чого починається її інтенсивне зменшення. Згідно з одержаними даними термостійкість КМ при введенні фулерену C_{60} підвищується на 54–73 градуси. Що стосується КМ, що містять як наповнювач ФС і ФЧ, то їх термостійкість збільшується у порівнянні з ФС-2 на 17–53 і 37–61 градус відповідно.

З метою вибору оптимальної кінетичної моделі для опису термічної деструкції матеріалів за експериментальними даними була розглянута можливість застосування математичних моделей різних гетерогенних процесів [5].

Як відомо, труднощі, що виникають під час оцінювання кінетичних параметрів процесів термічного розкладу твердих речовин у заданому температурному інтервалі, пов'язані з великим числом суперечливих даних, на підставі яких отримані кінетичні рівняння, що характеризують різні твердофазні перетворення. Разом з тим, оцінюючи літературні джерела [5,6], можна стверджувати про наявність сформованого стереотипу опису твердофазних процесів з вибором в якості критерію оцінювання хіміко-технологічного процесу ступеня перетворення α , що визначається за формулою [5]:

$$\alpha = (G_0 - G) / (G_0 - G_1),$$

де G_0 , G , G_1 — початкова, у поточний момент часу і кінцева маси зразка.

Залежність ступеня перетворення від часу можна виразити у формі диференціального рівняння [6]:

$$d\alpha / dt = k \cdot f(\alpha), \quad (1)$$

де t — час; k — константа швидкості реакції; $f(\alpha)$

— алгебраїчна функція, що описує механізм процесу.

Залежність k від температури описується загальновідомим рівнянням Ареніуса [5]:

$$k = Z \cdot e^{-E_{\text{акт.}} / RT}, \quad (2)$$

де R — універсальна газова стала, кДж/кг·К; e — основа натурального логарифма; Z — передекспоненціальний множник; $E_{\text{акт.}}$ — енергія активації, кДж/моль.

З урахуванням залежності (2) рівняння (1) надали у вигляді:

$$d\alpha / dt = Z \cdot e^{-E_{\text{акт.}} / RT} \cdot f(\alpha). \quad (3)$$

Для кінетичного аналізу неізотермічної кривої, одержаної при лінійному нагріванні, існують два математичних методи: інтегральний і диференціальний. У роботі застосовували метод Коатса-Редферна [6] з використанням інтегральних кінетичних рівнянь, що допускає розгляд неізотермічної реакції в нескінченно малому інтервалі часу як ізотермічної. Після інтегрування і логарифмування залежність (3) набуває вигляду:

$$\lg \frac{k'(\alpha)}{T^2} = \lg \frac{ZR}{dT/dt \cdot E_{\text{акт.}}} \left(1 - \frac{2RT}{E_{\text{акт.}}} \right) - \left(\frac{E_{\text{акт.}}}{2,3RT} \right)$$

де $k'(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$; $k'(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1}$ при $n \neq 1$;

$k'(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ при $n=1$, де n — порядок реакції.

Якщо припустити, що залежність $[\lg k'(\alpha)] - [1/T]$ лінійна [6], то в цьому випадку її можна використовувати для визначення механізму гетерогенної реакції. Ця залежність, розрахована безпосередньо за експериментальними величинами α і T , буде лінійною тільки для такої функції $k'(\alpha)$, що відповідає найбільш імовірному процесу, що контролює дійсну швидкість реакції [6].

Визначення можливого механізму і розрахунок кінетичних параметрів процесу термодеструкції

Кінетичні рівняння різних механізмів гетерогенних процесів [5]

Кінетичне рівняння	Процес, що визначає швидкість реакції	Математична модель
$k\tau = \alpha$	Зародкоутворення за ступеневим законом, $n=1$	(4)
$k\tau = 2\alpha^{1/2}$	Зародкоутворення за ступеневим законом, $n=2$	(5)
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	Реакція на межі розділу фаз: циліндрична симетрія	(6)
$k\tau = 3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	сферична симетрія	(7)
$k\tau = -\ln(1 - \alpha)$	Випадкове зародкоутворення, одне ядро на кожен частку	(8)
$k\tau = 2[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	Випадкове зародкоутворення, рівняння Авраамі-Єрофєєва, $n=2$	(9)
$k\tau = 3[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	Випадкове зародкоутворення, рівняння Авраамі-Єрофєєва, $n=3$	(10)
$k\tau = 4[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	Випадкове зародкоутворення, рівняння Авраамі-Єрофєєва, $n=4$	(11)
$k\tau = \frac{1}{2}\alpha^2$	Одновимірною дифузією	(12)
$k\tau = (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$	Двовимірною дифузією, циліндрична симетрія	(13)
$k\tau = \frac{3}{2}[1 - (1 - \alpha^{1/3})]^2$	Тривимірною дифузією, сферична симетрія	(14)
$k\tau = \frac{3}{2}[(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}]$	Двовимірною дифузією, рівняння Гістлінга-Броунштейна	(15)

досліджуваних речовин здійснювали з використанням інтегральних кінетичних рівнянь різних механізмів гетерогенних процесів (табл. 2).

Критеріями вибору математичної моделі були коефіцієнт кореляції прямої r у координатах рівняння Ареніуса і мінімум функції S :

$$S = f\{\alpha(\tau), T(\tau), \Delta T(\tau), E_{\text{акт.}}, Z\},$$

$$S = \sqrt{\frac{(\alpha_e - \alpha_p)^2}{m}},$$

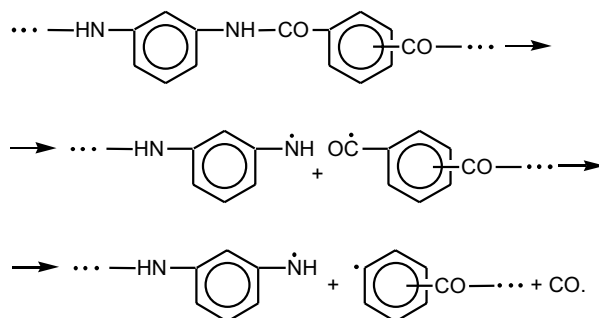
де α_e, α_p , – експериментальні і розраховані значення ступеня перетворення; m – кількість експериментальних даних; T – температура; $E_{\text{акт.}}$ – енергія активації; Z – передекспоненціальний множник.

Результати розрахунку вихідних параметрів термодеструкції досліджуваних речовин: коефіцієнта кореляції (r), мінімуму функції (S), енергії активації ($E_{\text{акт.}}$), передекспоненціального множника (Z), розраховані за програмою, розробленою для IBM, наведені в табл. 3.

Аналіз термодеструкції вихідного фенілону С-2 показав, що найбільш близькі до одиниці значення коефіцієнта кореляції одержано за рівняннями (7), (8), (12–15), крім того як допоміжний критерій вибору оптимальних кінетичних моделей використовували мінімальні значення S . Таким чином, найбільш адекватно процес термодеструкції композитів описують математичні моделі (12–15), які зображують одно-, дво- і тривимірну дифузію

частинок у полімерній матриці – частинки дифундують до шару золи, яка накопичується за мірою згорання фенілону.

Таким чином, із одержаних результатів видно, що певна частка реакцій термодеструкції відбувається за радикально-ланцюговим механізмом [6], який включає наступні стадії: I – ініціація; II – розвиток ланцюга; III – передача ланцюга; IV – обрив ланцюга. Як відомо, при термічній деструкції полімерів, що містять в ланцюзі ароматичні ядра, основною є стадія ініціації ланцюга. Це підтвердилося і в результаті розрахунку, оскільки кінетичне рівняння (8) описує процес випадкового зародкоутворення: фенілон зазнає мономолекулярних перетворень, в результаті яких з валентно-насичених молекул утворюються радикали, що мають порівняно малу реакційну здатність. Враховуючи те, що при термолізі фенілону в першу чергу розщеплюванню піддаються найслабкіші Ph–N і C–N зв'язки [4], можна припустити, що модель (8) описує нижче наведений гомолітичний процес з утворенням вільних радикалів:



Кінетичні параметри термодеструкції фенілону С-2 та композитів на його основі

Математична модель процесу	r	S	E _{акт.} , кДж/моль	lgZ	r	S	E _{акт.} , кДж/моль	lgZ
	фенілон С-2				фенілон С-2+1,5% фулеренової черні			
(7)	0,810	0,72·10 ⁻¹	17,55	-2,64	0,786	0,34·10 ⁻¹	10,24	-3,03
(8)	0,812	0,74·10 ⁻¹	19,33	-2,51	0,815	0,35·10 ⁻¹	11,69	-2,92
(12)	0,925	0,65·10 ⁻¹	54,36	-1,29	0,918	0,38·10 ⁻¹	40,86	-2,00
(13)	0,924	1,05·10 ⁻¹	57,49	-1,03	0,925	0,75·10 ⁻¹	43,49	-1,79
(14)	0,921	1,78·10 ⁻¹	60,95	-1,23	0,931	0,17	46,33	-2,03
(15)	0,923	1,61·10 ⁻¹	58,64	-1,42	0,927	0,16	44,44	-2,18
	фенілон С-2+0,5% фулеренуС ₆₀				фенілон С-2+3,0% фулеренової черні			
(7)	0,790	0,51·10 ⁻¹	17,98	-2,52	0,604	0,37·10 ⁻¹	4,77	-1,38
(8)	0,814	0,47·10 ⁻¹	19,54	-2,39	0,671	0,37·10 ⁻¹	6,20	-3,26
(12)	0,876	0,80·10 ⁻¹	55,89	-0,97	0,933	0,33·10 ⁻¹	30,04	-2,67
(13)	0,886	0,12	58,74	-0,74	0,936	0,70·10 ⁻¹	32,61	-2,46
(14)	0,896	0,17	61,80	-0,97	0,938	0,18	35,39	-2,70
(15)	0,889	0,16	59,76	-1,13	0,937	0,16	33,54	-2,86
	фенілон С-2+1,5% фулеренуС ₆₀				фенілон С-2+0,5% фулеренової сажі			
(7)	0,744	0,22	54,52	-0,08	0,757	0,48·10 ⁻¹	12,38	-2,97
(8)	0,755	0,19	56,38	0,07	0,775	0,49·10 ⁻¹	13,80	-2,85
(12)	0,785	0,66	127,88	4,01	0,906	0,48·10 ⁻¹	45,26	-1,83
(13)	0,793	0,98	131,25	4,27	0,910	0,82·10 ⁻¹	47,83	-1,62
(14)	0,801	0,17	134,89	4,10	0,913	0,16	50,61	-1,87
(15)	0,795	0,36	132,46	3,91	0,911	0,15	48,76	-2,02
	фенілон С-2+3,0% фулеренуС ₆₀				фенілон С-2+1,5% фулеренової сажі			
(7)	0,722	0,23	54,61	-0,67	0,587	0,53·10 ⁻¹	9,09	-3,08
(8)	0,733	0,20	56,37	0,75	0,631	0,54·10 ⁻¹	10,59	-2,96
(12)	0,767	0,72	128,43	4,10	0,832	0,57·10 ⁻¹	38,43	-2,09
(13)	0,774	1,10	131,62	4,36	0,843	0,93·10 ⁻¹	41,11	-1,87
(14)	0,782	0,18	135,07	4,16	0,853	0,18	44,03	-2,10
(15)	0,777	0,40	132,77	3,97	0,846	0,16	42,08	-2,26
	фенілон С-2+0,5% фулеренової черні				фенілон С-2+3,0% фулеренової сажі			
(7)	0,673	0,34·10 ⁻¹	5,39	-3,35	0,609	0,44·10 ⁻¹	9,47	-3,12
(8)	0,725	0,35·10 ⁻¹	6,78	-3,23	0,647	0,45·10 ⁻¹	10,75	-3,02
(12)	0,941	0,31·10 ⁻¹	31,44	-2,61	0,842	0,48·10 ⁻¹	39,94	-2,11
(13)	0,944	0,68·10 ⁻¹	33,94	-2,40	0,851	0,85·10 ⁻¹	42,27	-1,91
(14)	0,946	0,17	36,64	-2,64	0,860	0,16	44,78	-2,18
(15)	0,946	0,16	34,84	-2,80	0,854	0,15	43,11	-2,32

Адекватно відображає процес і математична модель реакцій на межі розділу фаз (7). Очевидно, тут відбувається розвиток ланцюга в результаті гетерогенної реакції на межі полімер – газоподібні продукти термолізу (CO₂, CO, H₂, H₂O, NH₃ та ін.).

Що стосується термодеструкції композитів,

модифікованих фулереном С₆₀, то при вмісті наповнювача 0,5 мас. % частка реакцій, які перебігають за механізмами (7), (13–15) зменшується, в даному випадку переважають процеси, що відбуваються за механізмом одновимірної дифузії та радикально-ланцюговим механізмом. При підвищенні ступеня наповнення (1,5–3,0 мас. %) ре-

акції проходять за механізмом тривимірної дифузії, що супроводжується суттєвим підвищенням енергії активації порівняно з фенілоном (приблизно у 2 рази). Наповнення ФС і ФЧ приводить до термодеструкції композитів в основному за рахунок одновимірної дифузії, рівняння (12).

Висновки

В результаті термогравіметричного аналізу встановлено, що наповнення фенілолу фулереновмісними наповнювачами приводить до підвищення термостійкості фенілолу на 17–73 градуси. Проаналізовано результати розрахунків кінетичних параметрів термодеструкції, визначено, що основна частка реакцій деструкції полімерних композитів відбувається за механізмами одно-, дво- і тривимірної дифузії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пилиповский Ю.Л., Грудина Т.В., Сапожникова А.В. Композиционные материалы в машиностроении. — К.: Техника, 1990. — 141 с.

2. Lewis C.F. Bigger and Better Industrial Composites // Mater. Eng. — 1990. — Vol.107. — № 3. — P.27-31.

3. Температурный предел для фуллерена C₆₀ как антиоксиданта при термоокислении полимеров / Троицкий Б.Б., Хохлова Л.В., Конев А.Н., Денисова В.Н., Новикова М.А. // Пласт. массы. — 2005. — № 7. — С.26-28.

4. Термостойкие ароматические полиамиды / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.Д. Савинов, В.К. Беляков. — М.: Химия, 1975. — 256 с.

5. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 456 с.

6. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. — М.: Наука, 1970. — 390 с.

7. Zuru A.A., Whitehead R., Criffiths D.L. A new technique for determination of the possible reaction mechanism from non-isothermal thermogravimetric data // Thermochim. Acta. — 1990. — № 164. — P.285-305.

Робота виконана за підтримки ДФФД України, договір № Ф 40/149-2011.

Надійшла до редакції 14.12.2011