

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНИЛЬНОГО НИКЕЛЯ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛОНА

Введение в термостойкий полиамид фенилон С-1 мелкодисперсных частиц карбонильного никеля позволяет существенно улучшить теплофизические характеристики композиционных материалов и расширить температурный интервал эксплуатации изделий из них. Показано, что термостойкость фенилона С-1 при введении карбонильного никеля в количестве 5–20 масс. % возрастает на 10–30 градусов.

Ключевые слова: композитные материалы, ароматический полиамид фенилон, карбонильный никель, термогравиметрический анализ, термическая деструкция, кинетическая модель.

Введение

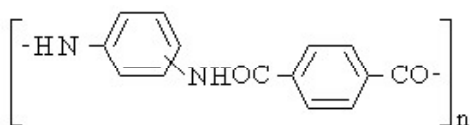
Многие детали технических устройств из полимерных композитов (ПК) эксплуатируются в нестационарных тепловых полях, поэтому изучение их теплофизических характеристик является весьма актуальной задачей. Процессы переноса тепла имеют большое практическое значение в авиации, космонавтике, промышленной энергетике, в технологических процессах химической, строительной и других отраслях промышленности [1].

В частности, материалы на основе ароматических полиамидов предназначены для работы при повышенных (до 523 К) температурах и во всех климатических зонах. Кроме этого, термический коэффициент линейного расширения ароматических полиамидов в области эксплуатации достаточно стабилен и в 2–3 раза ниже, чем у других ненаполненных пластмасс [2]. Улучшение свойств фенилона – основная причина введения в него наполнителей [3].

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлась разработка ПК на основе ароматического полиамида с улучшенными термическими характеристиками.

Объекты, методы исследования

Фенилоны относятся к классу ароматических термостойких полиамидов [4] и представляют собой линейные гетероцепные полимеры, макромолекулы которых построены из ароматических фрагментов различного строения, соединенных амидными связями. Так, фенилон С-1 (ТУ 6-05-221-101-71) является сополимером (см. схему 1):



(смешанный полиамид), представляет собой мелкодисперсный порошок розового цвета, имеет насыпную плотность – 0,2–0,3 г/см³. Удельная вязкость его 0,5 %-го раствора в ДМФА (с добавкой 5% хлористого лития) не менее 0,75. С-1 перерабатывается в блочные изделия пресс-литьем и методом прямого прессования. Основные его свойства приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-механические свойства фенилона [4]

Показатели	Фенилон
Плотность, г/см ³	1,35
Разрушающее напряжение, МПа:	
при растяжении	100
при статическом изгибе	150
Ударная вязкость, кДж/м ²	20
Предел текучести при сжатии, МПа	220
Температура размягчения по Вика, К	543
Усадка после прессования, %	0,6
Водопоглощение за 24 часа, %	0,5

В качестве наполнителя использовали карбонильный никель (ПНК-2К10, ГОСТ 9722-97), свойства которого приведены в табл. 2, структура – на рис. 1.

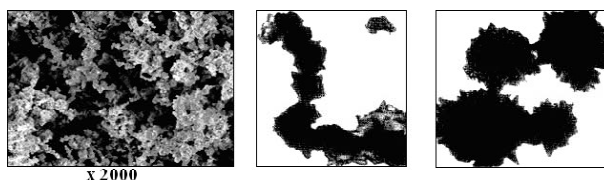


Рис. 1. Структура и фотографии частиц порошка карбонильного никеля

Как видно из рис. 1, частицы карбонильного никеля имеют чрезвычайно развитую поверхность с многочисленными острыми выступами, которая способствует лучшей адгезии между наполнителем и полимерным связующим [5].

Таблиця 2 – Основные свойства карбонильного никеля

Символ	Цвет пресс-порошка	Плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³	Температура плавления, К	Размер частиц, мкм
Ni	серый	8900	1200 и больше	1726	40–60 мкм

Пресскомпозиции состава: фенилон С-1 + 5–20 масс. % карбонильного никеля (табл. 3) готовили путем смешения компонентов во вращающемся электромагнитном поле в присутствии ферромагнитных частиц. Переработку приготовленной таким образом смеси в изделия осуществляли методом компрессионного прессования при различных температурах: 588, 593, 598 К.

Термическую деструкцию полученных образцов изучали на дериватографе Q-1500Д системы Ф. Паулик, Й. Паулик и Л. Эрдей фирмы MOM (Венгрия). Испытания проводили в специальных керамических тиглях на воздухе в интервале температур 298–873К. Скорость подъема температуры – 10 град/мин, в качестве эталонного вещества (инертного) использовали Al₂O₃, навеска вещества – 100 мг. Чувствительность метода ДТА составляла 1/3.

Таблиця 3 – Состав пресскомпозицій

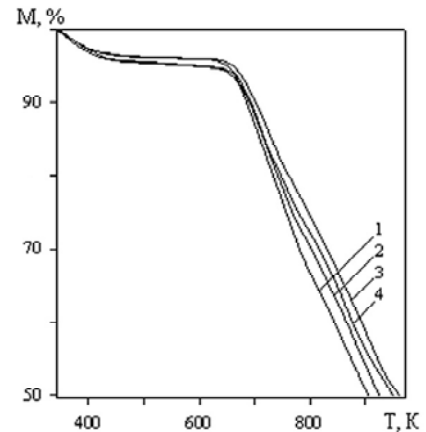
Наполнитель	Содержание, масс. %	Связующее	Содержание, мас. %
Карбонильный никель	–	Ароматический полиамид фенилон С-1	100
	5		95
	10		90
	15		85
	20		80

Обсуждение результатов исследований

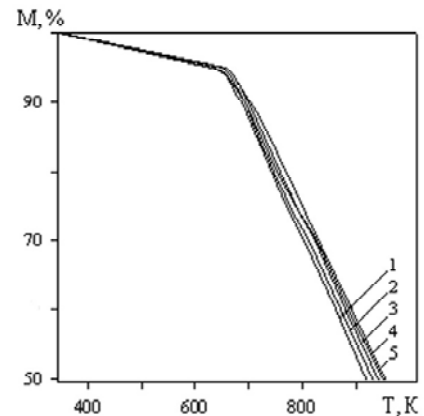
Результаты термического анализа (табл. 4) свидетельствуют о высокой термостойкости фенилона С-1 и металлополимеров на его основе. Анализ зависимости «потеря массы – температура» для исследованных материалов показал, что процесс разложения металлополимеров протекает подобно исходному полимеру (рис. 2).

На первом этапе для всех исследуемых материалов в температурном диапазоне 373–473 К наблюдается постепенное уменьшение массы на 1,5–2 %, связанное с потерей влаги. Затем, вплоть до T = 623 К, масса образцов остается практически неизменной; при этом наблюдается плавный ход кривых ДТА (рис. 3) без ярко выраженных изменений.

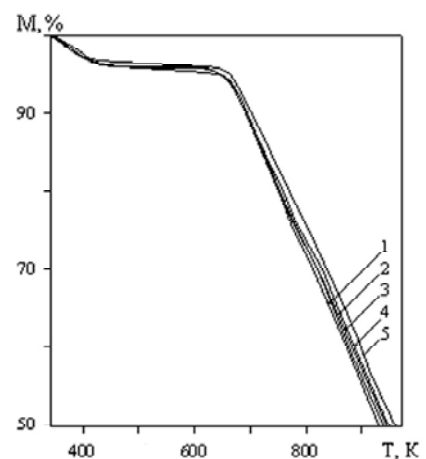
Интенсивная деструкция как исходного фенилона, так и металлополимеров на его основе, сопровождающаяся значительной потерей массы, начинается после 673К. Разложение исследуемых образцов происходит в области 873–923; на кривых ДТА в этой области наблюдаются пики, относящиеся к полной деструкции материала (рис. 3).



а



б



в

Рис. 2. ТГ-кривые фенилона С-1 (1) и металлополимеров на его основе, содержащих 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) масс. % карбонильного никеля, отпрессованные при температуре 588 (а), 593 (б), 598 К (в)

Интересно отметить, что исходный фенилон теряет 10 % массы при 687-693К, в то время как для металлополимеров этот показатель сдвигается на 5–15 градусов в сторону более высоких температур (табл. 4). Это можно объяснить уменьшением подвижности молекулярных цепей полимера при его наполнении, что, как известно [6], приводит к повышению его термоокислительной устойчивости.

Результаты исследований показали, что наиболее оптимальной температурой прессования является 598 К, при

которой наблюдается высокая термостойкость как исходного фенилона, так и металлополимеров на его основе.

С целью выбора оптимальной кинетической модели для описания термической деструкции фенилона и металлополимеров на его основе, полученных при температуре прессования 598К, по экспериментальным данным (табл. 4, рис. 2, 3) была рассмотрена возможность применения математических моделей различных гетерогенных процессов [7].

Таблица 4 – Термостойкость материалов

Материал	T_{10}	T_{20}	T_{30}	T_{50}	$T_{v \max}$
Температура прессования 588 К					
Фенилон – С1	687	733	782	905	713
Фенилон С-1 + 5 мас.% Ni	692	742	803	924	713
Фенилон С-1+ 10 мас.% Ni	692	747	819	942	694
Фенилон С-1 + 15 мас.% Ni	692	754	822	951	696
Температура прессования 593					
Фенилон С-1	688	741	802	920	692
Фенилон С-1 + 5 мас.% Ni	693	747	811	931	693
Фенилон С-1+ 10 мас.% Ni	693	751	821	943	701
Фенилон С-1 + 15 мас.% Ni	693	756	825	952	703
Фенилон С-1 + 20 мас.% Ni	703	765	837	956	692
Температура прессования 598К					
Фенилон – С1	693	752	812	931	692
Фенилон С-1 + 5 мас.% Ni	698	753	820	938	693
Фенилон С-1+ 10 мас.% Ni	698	754	824	945	702
Фенилон С-1 + 15 мас.% Ni	699	758	829	954	699
Фенилон С-1 + 20 мас.% Ni	703	770	842	958	704

* T_{10} , T_{20} , T_{30} , T_{50} – температуры 10, 20, 30 и 50 % потери массы, К.

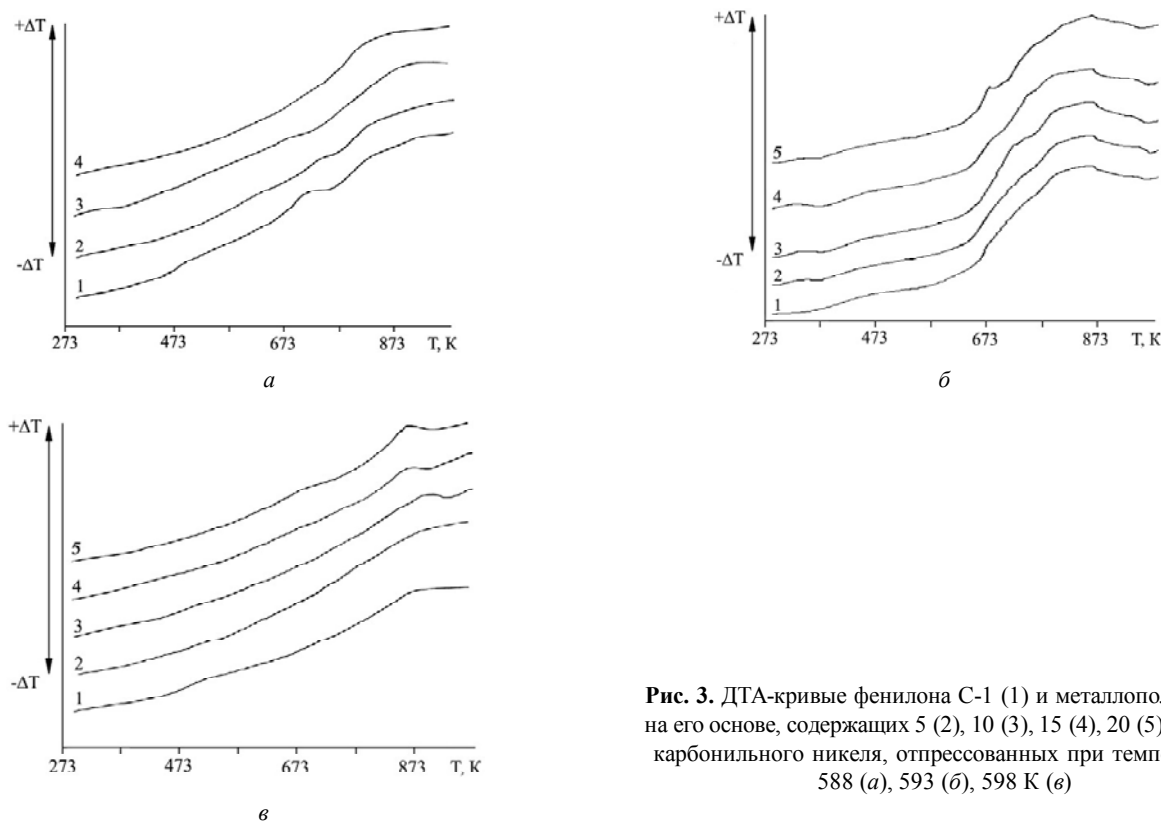
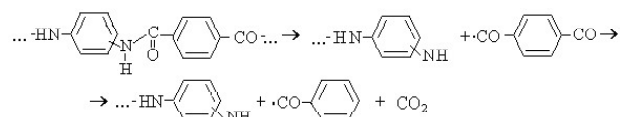


Рис. 3. ДТА-кривые фенилона С-1 (1) и металлополимеров на его основе, содержащих 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) масс. % карбонильного никеля, отпрессованных при температуре 588 (а), 593 (б), 598 К (в)

Результаты расчета кинетических параметров процесса термодеструкции исследуемых материалов (коэффициента корреляции, минимума функции, энергии активации, предэкспоненциального множителя), рассчитанные по программе [8], разработанной для IBM, свидетельствуют (табл. 5), что высокие значения коэффициента корреляции, при минимальных значениях функции S , получены по уравнению (1), которое характеризует процесс зародышеобразования: фенилон претерпевает мономолекулярные превращения, в результате которых из валентно-насыщенных молекул образуются радикалы, обладающие сравнительно малой реакционной способностью. Учитывая то, что при термоллизе фенилона, в первую очередь, расщеплению подвергаются наиболее слабые Ph-N и C-N связи [6], можно предположить, что модель (1) описывает ниже-

приведенный гомолитический процесс с образованием свободных радикалов (см. схему 2):



Адекватно отражает процесс и математическая модель двумерной диффузии (цилиндрическая симметрия) на границе раздела фаз (2): твердый остаток - газообразные продукты термоллиза. Частицы цилиндрической формы диффундируют к слою золы, накапливающейся по мере сгорания фенилона. Очевидно, это наиболее медленный процесс, так как он требует большой энергии активации (табл. 5)

Таблица 5 – Расчетные кинетические параметры процесса термодеструкции исследуемых материалов (температура прессования 598 К)

Математическая модель процесса	R	S	$E_{акт.}$, кДж/моль	$\lg Z$
Фенилон С-1				
$k\tau = \alpha$ (1)	0,96	$0,40 \cdot 10^{-1}$	35,9	-0,97
$k\tau = (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$ (2)	0,93	$0,40 \cdot 10^{-1}$	12,95	-2,25
Фенилон С-1 + 5 мас.% Ni				
$k\tau = \alpha$ (1)	0,95	$0,44 \cdot 10^{-1}$	36,65	-0,91
$k\tau = (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$ (2)	0,92	$0,44 \cdot 10^{-1}$	13,33	-2,22
Фенилон С-1 + 10 мас.% Ni				
$k\tau = \alpha$ (1)	0,96	$0,4 \cdot 10^{-1}$	37,69	-0,84
$k\tau = (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$ (2)	0,94	$0,4 \cdot 10^{-1}$	13,92	-2,18
Фенилон С-1 + 15 мас.% Ni				
$k\tau = \alpha$ (1)	0,97	$0,20 \cdot 10^{-1}$	39,52	-0,69
$k\tau = (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$ (2)	0,98	$0,20 \cdot 10^{-1}$	14,81	-2,11
Фенилон С-1 + 20 мас.% Ni				
$k\tau = \alpha$ (1)	0,97	$0,3 \cdot 10^{-1}$	39,18	-0,78
$k\tau = (1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$ (2)	0,96	$0,3 \cdot 10^{-1}$	14,63	-2,15

* r – коэффициент корреляции; $E_{акт.}$ – энергия активации; Z – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса; S – минимум функции.

Выводы

Проведенные испытания и полученные результаты показали, что термостойкость ароматического полиамида фенилон С-1 при введении карбонильного никеля в количестве 5–20 масс. % возрастает на 5–30 градусов (наиболее существенно в случае 20 %-го наполнения).

Список литературы

1. Аскадский А. А. Компьютерное материаловедение полимеров / Аскадский А. А., Кондращенко В. И. – Т. 1. – Атомно-молекулярный уровень. – М. : Научный мир, 1999. – 544 с.
2. Разработка органопластиков на основе ароматического полиамида фенилон / [А. И. Буря, Н. Т. Арламова, Р. А. Макарова, П. А. Чукаловский] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2006. – Т.11. – № 2 – С. 79–84.
3. Соколов Л. Б. Термостойкие и высокопрочные полимерные материалы / Соколов Л. Б. – М. : Знание, 1984. – 64 с.
4. Термостойкие ароматические полиамиды / [Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. Д. Савинов, В. К. Беляков]. – М. : Химия, 1975. – 256 с.
5. Сыркин В. Г. Химия и технология карбонильных материалов / Сыркин В. Г. – М. : Химия, 1972. – 240 с.
6. Патент на корисну модель № 92212 Україна / Буря О.І., Срьоміна К.А., Лисенко О.Б., Попіль О.І., Чуйкова Ю.В. ; заявник і патентовласник Буря О.І. – № u 2014 00658, заявл. 23.01.2014 ; опубл. 11.08.2014, Бюл. № 15.

7. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. – М. : Наука, 1969. – 381 с.
8. Шестак Я. Теория термического анализа : пер. с англ. – М. : Мир, 1987. – 456 с.
9. Zuru A. A. A new technique for determination of the possible reaction mechanism from non-isothermal thermogravimetric data / Zuru A. A., Whitehead R., Criffiths D. L. // Thermochim. Acta, 164, 1990. – P. 285–305.

Одержано 12.10.2014

Буря О.І., Єрьоміна К.А., Арламова Н.Т. Вплив вмісту карбонільного нікелю на термостійкість металополімерів на основі фенілону

Введення в термостійкий поліамід фенілон C-1 дрібнодисперсних часток карбонільного нікелю дозволяє істотно поліпшити теплофізичні характеристики композиційних матеріалів і розширити температурний інтервал експлуатації виробів з них. Показано, що термостійкість фенілону C-1 при введенні карбонільного нікелю в кількості 5-20 мас. % зростає на 10–30 градусів.

Ключові слова: *компонитні матеріали, ароматичний поліамід фенілон, карбонільний нікель, термогравіметричний аналіз, термічна деструкція, кінетична модель.*

Burya A., Yeriomina Ye., Arlamova N. The influence of carbonyl nickel content on thermo-resistance of metal polymer materials based on phenylon

Introducing carbonyl nickel's fine particles into a thermo-resistant polyamide phenylone C-1 can significantly improve thermo-physical characteristics of the CM and extend the operational temperature range of products made from these materials. As the tests have shown, introducing carbonyl nickel in the amount of 5 – 20 mass %, thermo-resistance of phenylon C-1 increases by 10–30 degrees.

Key words: *composite materials, aromatic polyamide phenylone, carbonyl nickel, thermogravimetric analysis, thermal degradation, kinetic model.*
