

БУРЯ О. І., к.т.н., проф.¹; РУЛА І. В., аспірант²; КОНЧИЦЬ А. А., д.ф.-м.н. пр.н.с.³;
МОРОЗОВ О. Ф., д.т.н., проф.⁴; ФЕДОРЕНКО М. М., ст. викл.⁵

¹Дніпродзержинський державний технічний університет

²Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет

³Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

⁴Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

⁵Київський національний університет технологій та дизайну

ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕПЛАСТИКІВ АРМОВАНИХ МЕТАЛІЗОВАНИМИ ВОЛОКНАМИ

Досліджено вплив вмісту вуглецевого волокна з мідним покриттям на термостійкість та оптичні властивості вуглепластиків. Встановлено, що оптимальний вміст модифікованого вуглецевого волокна складає 17 мас.%, при цьому розроблений вуглепластик являється більш термостійким, ніж базовий полімер на 20-255 °С у всьому дослідженому інтервалі.

Ключові слова: ароматичний поліамід, фенілон, вуглепластик.

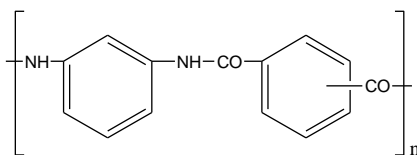
© Буря О. І., Рула І. В., Кончиць А. А., Морозов О. Ф., Федоренко М. М., 2018.

Постановка проблеми. Серед термопластичних матеріалів поліаміди являються найбільш перспективними для виготовлення деталей, які можуть використовуватись в конструкціях, де необхідні високі ударна в'язкість, зносостійкість, антифрикційні властивості. Крім того використання ароматичних поліамідів для заміни серійних деталей дозволяє зменшити масу вузлів, знизити вартість і суттєво спростити процес їх виготовлення. Так термостійкі матеріали необхідні в різних галузях техніки. Однак довгостроковий вплив високої температури викликає руйнування матеріалів як у результаті дії власне температури, так і внаслідок більш швидкого протікання хімічних реакцій при підвищених температурах під дією води, кисню повітря та інших хімічних реагентів. Враховуючи це, вивчення термічних властивостей матеріалів, з метою прогнозування їх властивостей в екстремальних умовах експлуатації, представляється дуже важливим та актуальним завданням сучасного полімерного матеріалознавства.

Метою цієї статті є аналіз результатів дослідження вуглепластиків на основі фенілону армованого металізованими вуглецевими волокнами.

Методика досліджень. В якості армуючого наповнювача ароматичного поліаміду фенілон С-2 використовували гідратцелюлозне вуглецеве волокно Урал-Т-24-Сu, проводили ІЧ-спектральні, рентгеноструктурні дослідження та вивчення термостійкості отриманих матеріалів.

В якості в'язучого було обрано термостійкий ароматичний поліамід марки фенілон С-2 (ТУ6-05-226-72) – гетероланцюговий кополімер, який містить в головному ланцюзі макромолекули амідну групу -HNCO-, з'єднану з обох сторін фенільними фрагментами, отримують емульсійною поліконденсацією [1] суміші дихлорангідридів ізо-, терефталевої кислот, взятих в співвідношеннях 60 та 40 мас.% відповідно, з м-фенілендіаміном.



Основні технологічні характеристики в'язучого наведені в табл. 1.

В якості наповнювача використовували гідратцелюлозне вуглецеве волокно Урал-Т-24-Сu (ТУ 1916-025-18070047), з мідним покриттям, нанесеним електрохімічним способом (у кількості 50 мас.% по відношенню до маси волокна). Основою являються гідратцелюлозні волокна, а електроліт, що використовувався для оміднення вуглецевої стрічки: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; етилендіамін: $(\text{H}_2\text{NCH}_2)_2$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Таблиця 1 – Властивості фенілону С-2 (ТУ6-05-226-72)

Зовнішній вигляд	Насипна густина, г/см ³	Вологість, %	Питома в'язкість 0,5%-го розчину у ДМФА	Температура склування, К
дрібнодисперсний білий порошок	0,33	0,40	1,2	553

Виготовлення композицій здійснювалось методом сухого змішування в обертальному електромагнітному полі (величина магнітної індукції якого повинна бути на нижче 0,02 Тл) за допомогою нерівноосних феромагнітних часток, які в подальшому видалялись магнітною сепарацією. Приготовану таким чином суміш переробляли у виробі методом компресійного пресування при температурі 598 К та тиску 40 МПа.

Магніторезонансні властивості отриманих композитів вивчали при кімнатній температурі за допомогою радіоспектрометра "Radiopan" SE/X-2244 (Radiopan firm, Poznań, Poland) з 100 кГц модуляцією магнітного поля та SE/X-2544, а фотолюмінесценцію (ФЛ) на комбінаційному розсіювачі світла КРС спектрометрі: Лазер ($\lambda_{\text{зб}} = 405 \text{ нм}$), монохроматорі МДР-23. ІЧ-спектральний аналіз здійснювали на спектрофотометрі ИКС-29, призначеному для реєстрації спектрів поглинання і відбиття різних речовин та вимірювання коефіцієнтів пропускання у спектральному діапазоні $4200\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. Дослідження будови зразків вуглепластику здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2,0 в мідному випромінюванні з нікелевим фільтром. Диференціально-термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500Д системи Ф. Паулік, Й. Паулік, Л. Ердей типу МОМ (Угорщина). Випробовування здійснювали в спеціальних керамічних тиглях на повітрі в інтервалі температур 298 – 1273 К. Швидкість підйому температури складала $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. В якості еталонної речовини використовували Al_2O_3 , кількість речовини – 100 мг.

Виклад основного матеріалу. В нанокompозитах на основі фенілону С-2 з додаванням металізованих вуглецевих волокон магніторезонансний відгук системи суттєво змінюється. Реєструються нові сигнали ЕПР, пов'язані з присутністю наповнювача. На рис. 1 наведені спектри електронного магнітного резонансу в композитних зразках, армованих 7, 12, 17 та 22 мас.% вуглецевого волокна з мідним покриттям, при цьому в композиті реєструється новий сигнал ЕПР з $g = 2.000$ та $\Delta H_{\text{pp}} = 41 \text{ Гс}$, обумовлений проявом парамагнітних властивостей міді (рис. 1).

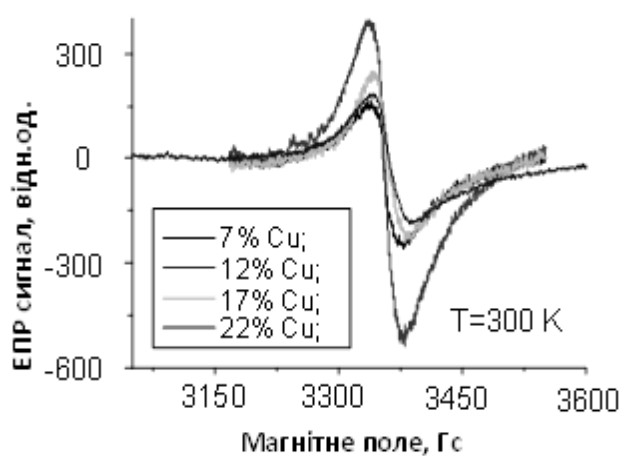


Рис. 1 – Спектри ЕПР в зразках композитів ФС-2 + Cu-BB.

Хар-ки: $g=2.00$; $\Delta H_{\text{pp}}=41\text{Гс}$

Природа: тонкі шари Cu, які проявляють парамагнітні властивості, або дефекти, що генеруються Cu на поверхні BB

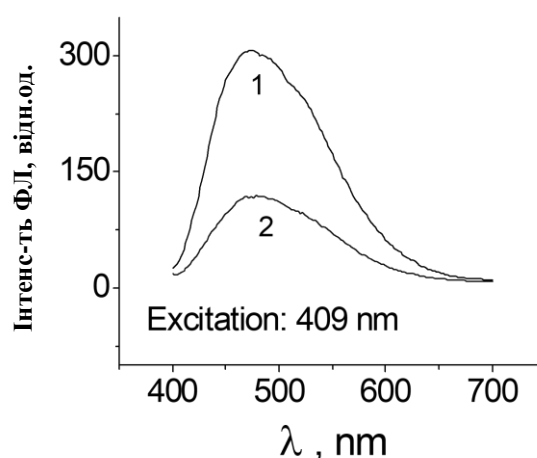


Рис. 2 – Спектри ФЛ фенілону С-2 (1) та композиту ФС-2+ 7% Cu-BB (2)

Як в чистому фенілоні, так і в композитах, на його основі виявлені сигнали фотолюмінесценції. Їх інтенсивність в композитних зразках з металізованими BB значно зменшується, скоріш за все, внаслідок екрануючого впливу металічних шарів.

Таким чином магніторезонансний та фотолюмінесцентний (ФЛ) відгук композитів залежить від присутності в них металічної фракції і дозволяє детально характеризувати феро-, суперпара- або парамагнітні властивості, розширюючи можливості цілеспрямованого створення композитів з наперед заданими властивостями, в том числі для Stealth технології.

В результаті проведених досліджень ІЧ-спектрального аналізу зразків виявлено, що оптимальний комплекс властивостей має композиція армована 17 мас.% Cu-BB (рис. 3), при цьому ІЧ-спектр вуглепластика, в порівнянні зі спектром пресованого фенілону, має лише дві особливості. Практично не зміщуючись, злегка посилюється смуга 715 см^{-1} ("Амід-V") і значно посилюється не віднесена нами смуга близько 450 см^{-1} . В результаті спектрального аналізу можна зробити наступні висновки:

- присутність смуг 3400 см^{-1} , 2925 см^{-1} , 2850 см^{-1} і 1100 см^{-1} в спектрі порошку фенілону С-2, а також зміни розподілення інтенсивності смуг в області $1700 - 1200 \text{ см}^{-1}$ при пресуванні, дає можливість припустити наявність летких домішок в вихідному матеріалі;

- звуження смуг поглинання спектра фенілону С-2 при пресуванні свідчить про впорядкування молекулярної структури полімерної матриці;

- зміна в низькочастотній області спектра (посилення поглинання при 715 та 450 см^{-1}) можуть бути викликані структурними змінами полімерної матриці.

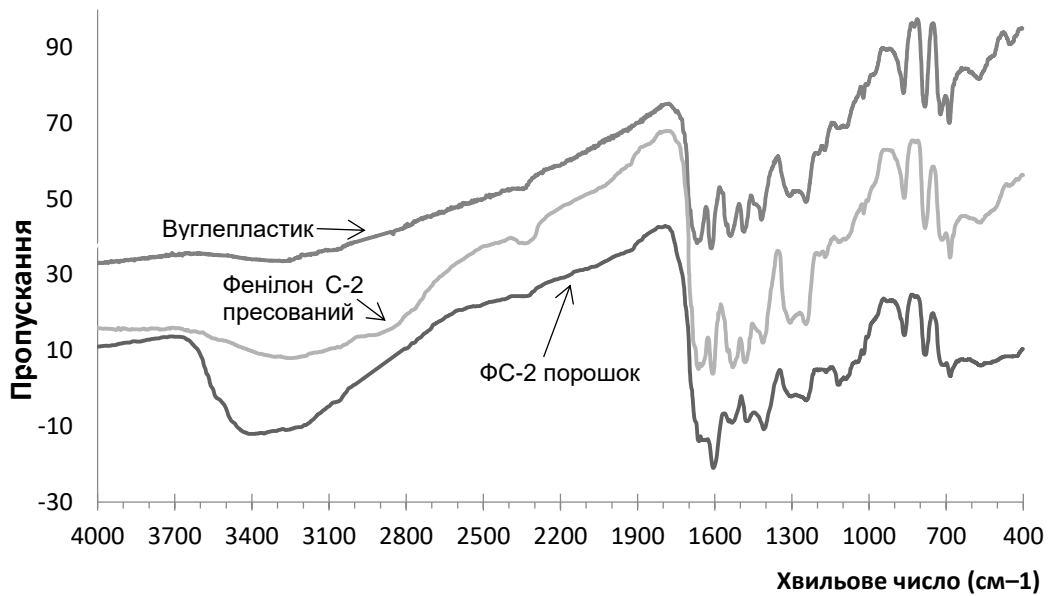


Рис. 3 – ІЧ-спектри фенілону С-2 та вуглепластика, армованого 17 мас% волокна Урал Т-24-Су

На всіх наведених на рис. 4 рентгенограмах спостерігається широкий інтенсивний пік при куті $2\theta = 22,6^\circ$, але інтенсивність його зменшується зі збільшенням вмісту вуглецевого волокна зі мідним покриттям, що свідчить про збільшення ступеня впорядкованості композитного матеріалу.

Також на рентгенограмах ВП з'являються піки (рис. 4.), характерні для міді, якою було модифіковане вуглецеве волокно, інтенсивність цих піків відповідно збільшуються на рентгенограмах вуглепластиків зі збільшенням вмісту вуглецевого волокна зі мідним покриттям. Рентгенограми ж полімерної матриці та ВП армованого 17 мас% волокна Урал-24 без металічного покриття майже ідентичні.

Найбільш часто поводження матеріалів при нагріванні характеризують термостійкістю [2], основним методом визначення якої є ТГА. Термічному аналізу піддавали відпресовані зразки вихідного волокна, фенілону та ВП на його основі, що містить 17 мас. % волокна Урал Т-24-Су.

Результати досліджень показали, що вуглепластик більше термостійкий у порівнянні з вихідним полімером (табл. 2, рис. 5). Аналіз залежності втрата маси - температура показав, що процес розкладу ВП протікає подібно базовому полімеру (рис. 5). На першому етапі для досліджуваних матеріалів у температурному діапазоні 300-323 К, спостерігається поступове зменшення маси на 1,5-2%, пов'язане із втратою вологи. Потім, аж до $T = 573$ К (рис. 5, криві 1, 3) маса зразків залишається практично незмінною (крім фенілону, крива 2). Інтенсивна деструкція як вихідного фенілону С-2, так і ВП на його основі, що супроводжується значною втратою маси, починається після 643 К.

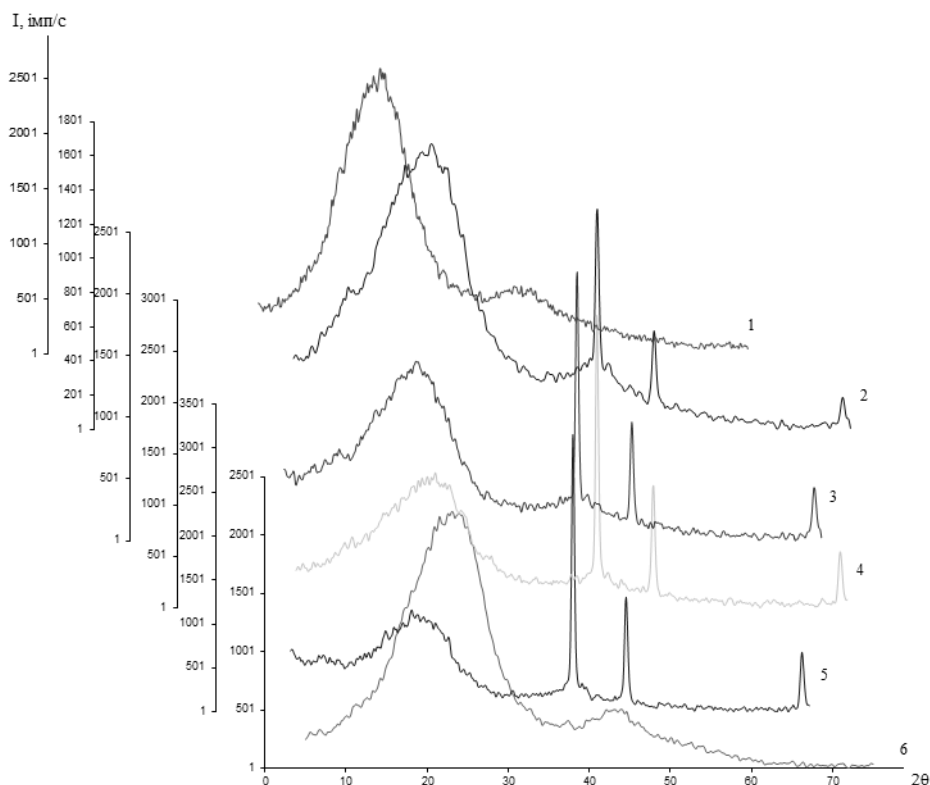


Рис. 4 – Рентгенограми фенолону (крива 1) та вуглепластиків на його основі, армованих 7 (2), 12 (3), 17 (4), 22 (5) мас.% волокном Урал Т-24Cu, та 17 мас.% (крива 6) волокна Урал 24 без мідного покриття

Таблиця 2 – Термостійкість матеріалів

Матеріал	T ₀	T ₅	T ₁₀	T ₂₀
Вуглецеве волокно Урал Т-24-Cu	378	658	773	> 873
Фенілон С-2 (пресований)	333	393	673	758
Вуглепластик (фенілон С-2 + 17 мас. % Урал Т-24-Cu) – дослідні значення	353	648	713	838
Вуглепластик – розрахункові значення	341	438	690	-

Примітка: T₀, T₅, T₁₀, T₂₀ – температури початку, 5, 10, 20 % втрати маси, К

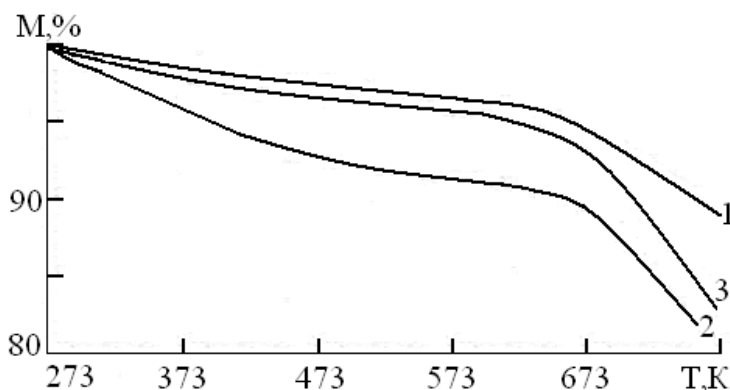


Рис. 5 – ТГ-криві вуглецевого волокна Урал Т-24-Cu (1), фенолону С-2 (2) та вуглепластика складу: фенолон С-2 + 17 мас % Урал Т-24-Cu (3)

З метою вибору оптимальної кінетичної моделі для опису термічної деструкції матеріалів за експериментальними даними, отриманими за допомогою ТГ-аналізу була розглянута можливість застосування математичних моделей різних гетерогенних процесів [2].

Як відомо, труднощі, що виникають під час оцінки 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 [2, 3] можна стверджувати про наявність сформованого стереотипу опису твердофазних процесів з вибором в якості критерію оцінки хіміко-технологічного процесу ступеня перетворення α , що визначається за формулою [2]:

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

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 [3]:

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

де τ - час; k - константа швидкості реакції; $f(\alpha)$ - алгебраїчна функція, що описує механізм процесу.

Залежність k від температури описується загальновідомим рівнянням Арреніуса [3]:

$$k = Z e^{-E_{акт.}/RT}, \quad (2)$$

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

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

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

Для кінетичного аналізу неізотермічної кривої, одержаної при лінійному нагріванні, існують два математичних методи: інтегральний і диференціальний. У роботі застосовували метод Коатса-Редферна [3] 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:

$$\lg \frac{k'(\alpha)}{T^2} = \lg \frac{ZR}{dT/d\tau \times E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \left(\frac{E}{2,3RT} \right),$$

$$\text{де } k'(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\varepsilon}{df(\alpha)}; k'(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \text{ при } n \neq 1; k'(\alpha) = -\ln(1-\alpha); \text{ при } n=1,$$

де n - порядок реакції.

Якщо припустити, що залежність $[\lg k'(\alpha)] - [1/T]$ лінійна [3], 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 [4].

Визначення можливого механізму і розрахунок кінетичних параметрів процесу термодеструкції досліджуваних речовин здійснювали з використанням інтегральних кінетичних рівнянь різних механізмів гетерогенних процесів (табл. 3).

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

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

$$S = \left(\sum_{i=1}^n \sqrt{\frac{(\alpha_s - \alpha_p)^2}{m}} \right)^{1/2},$$

де α_s, α_p - експериментальні і розрахункові значення ступеня перетворення; m - кількість експериментальних даних; T - температура; $E_{акт.}$ - енергія активації; Z - передекспоненціальний множник.

Таблиця 3 – Кінетичні рівняння різних механізмів гетерогенних процесів [2]

Кінетичне рівняння	Процес, що визначає швидкість реакції	Математична модель
$k\tau = \alpha$	Зародкоутворення за степеневим законом $n=1$	(4)
$k\tau = 2\alpha^{1/2}$	Зародкоутворення за степеневим законом $n=2$	(5)
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	Реакція на границі 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 кожну 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)

$k\tau = 1/2 \alpha^2$	Одномірна дифузія	(12)
$k\tau = (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$	Двовимірна дифузія, циліндрична симетрія	(13)
$k\tau = 3/2[1 - (1 - \alpha^{1/3})^2]$	Тривимірна дифузія, сферична симетрія	(14)
$k\tau = \frac{3}{2}[(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}]$	Двовимірна дифузія, рівняння Гістлінга-Броунштейна	(15)

Результати розрахунку вихідних параметрів термодеструкції досліджуваних речовин: коефіцієнта кореляції (r), мінімуму функції (S), енергії активації ($E_{акт.}$), передекспоненціального множника (Z), розраховані за програмою [2], розробленою для IBM, приведені в таблиці 4.

Високі значення коефіцієнта кореляції (табл. 4) отримані за кінетичними рівняннями (7, 8, 13, 14, 15), тому в якості основного критерію вибору оптимальної математичної моделі процесу використали мінімальне значення S . Таким чином, виходячи з даних табл. 4 встановлено, що щонайкраще процес термодеструкції фенолону описує математична модель реакцій на межі розподілу фаз (7).

Таблиця 4 – Розрахункові кінетичні параметри процесу термодеструкції фенолону С-2

Математична модель процесу	r	$S \cdot 10^{-2}$	$E_{акт.}$, кДж/моль	$\lg Z$
(4)	0,990	4,02	30,88	1,52
(5)	0,977	4,11	10,32	2,53
(6)	0,993	1,24	39,98	0,78
(7)	0,998	1,10	43,55	0,49
(8)	0,998	1,74	51,51	0,15
(9)	0,989	3,04	20,63	1,69
(10)	0,982	44,7	10,34	2,23
(11)	0,962	50,7	5,19	2,47
(12)	0,993	4,0	71,99	0,79
(13)	0,996	5,5	82,9	1,67
(14)	0,997	28,5	97,31	2,38
(15)	0,997	13,8	87,58	1,59

Очевидно, тут відбувається розвиток ланцюга в результаті гетерогенної реакції на межі полімер - газоподібні продукти термолізу (CO_2 , CO , H_2 , H_2O , NH_3 й ін.). Адекватно відображає процес і рівняння реакції 1-го порядку (8). Крім того, високий коефіцієнт кореляції при мінімальному значенні S спостерігається й для випадку двовимірної дифузії (13) - частки циліндричної форми дифундують до шару золи, що накопичується по мірі згоряння фенолону. Очевидно це найбільш повільний процес, тому що він вимагає великої енергії активації (табл. 4).

Аналогічні розрахунки були проведені і для ВП (див. табл. 5.)

Таблиця 5 – Розрахункові кінетичні параметри неізотермічного процесу термічного розкладання ВП: фенолон С-2+17 мас. % Уралу Т-24-Су

Математична модель процесу	R	$S \cdot 10^{-1}$	$E_{акт.}$, кДж/моль	$\lg Z$
(7)	0,975	0,269	47,283	-0,417
(8)	0,969	0,333	64,690	0,808
(13)	0,989	0,176	55,843	-0,494

Висновки. Таким чином, встановлено, що магніторезонансний та ФЛ дозволяє характеризувати феро-, суперпара- або парамагнітні властивості композиту, розширюючи можливості цілеспрямованого створення композитів з наперед заданими властивостями. В результаті проведених досліджень ІЧ-спектрального та рентгеноструктурного аналізів зразків виявлено, що оптимальний комплекс властивостей, тобто ступінь впорядкованості компонентів в композитному матеріалі, має композиція армована 17 мас.% Cu-BB, при цьому вуглепластик являється більш термостійким, ніж вихідний фенолон С-2 на 20-255 °С у дослідженому інтервалі. Розроблений новий полімерний композиційний матеріал з поліпшеними експлуатаційними властивостями.

Перспективи подальших досліджень. Створений вуглепластик суттєво перевищує за характеристиками аналоги і може бути рекомендований для застосування в рухомих з'єднаннях машин і механізмів.

Список використаної літератури

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

2. *Шестак Я.* Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ. –М.: Мир, 1987. – 456 с.
 3. *Коршак В.В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. Изд-во «Наука», 1970г.- 390 с.
 4. *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*, 164, 1990. – P. 285-305.
- Надійшла до редакції 17.06.2018