

УДК 541.64:534.1

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВОЛН ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИНЕРТНЫЙ И ЭНЕРГОВЫДЕЛЯЮЩИЙ КОМПОНЕНТ¹

© 1996 г. Ю. М. Михайлов, Н. А. Плишкин, В. А. Григорьева, С. М. Батурина

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 11.01.96 г.

Рассмотрены вопросы, связанные с организацией и исследованием волновых режимов структурно-химических превращений в полимерных композитах, содержащих инертный и энерговыделяющий компоненты. На примере систем, состоящих из полиизоцианурата, инертного наполнителя – карбива кремния и энерговыделяющего компонента – гранулированного нитрата целлюлозы, показана возможность организации процесса таким образом, что полимерная матрица не претерпевает заметных изменений химической структуры. С использованием микротермопарной методики установлена зависимость максимальной температуры волны превращения от состава композита.

Проблема распространения волн при физико-химических превращениях в полимерных системах имеет теоретическое и прикладное значение. Существуют примеры теоретического анализа таких явлений для композиционных систем [1, 2], а также подробные исследования структуры волны фронтальной полимеризации в блоке для гомогенных систем [3]. При этом в основном изучены системы, в которых течение процесса поддерживается за счет тепловыделения при реакции полимеризации.

Среди разнообразных типов композитов можно выделить такие, в которых выделение тепла, идущего на поддержание волнового режима, происходит за счет превращения конденсированных энергосодержащих наполнителей и взаимодействия продуктов их разложения. Типичным примером таких систем являются смесевые ракетные топлива [4].

Для композиционных систем, содержащих энерговыделяющие компоненты и разбавленных большим количеством инертных наполнителей (это приводит к резкому снижению уровня тепловыделения), исследования структуры волны, закономерностей превращения исходного материала и свойств полученного материала, по нашим сведениям, отсутствуют.

В этой связи в настоящей работе проведен анализ некоторых аспектов отмеченной проблемы для указанных систем. Объектами исследования служили композиционные материалы, полимерное связующее которых в процессе волнового разложения энерговыделяющего компонента (НЦ) не претерпевает существенных изменений.

Использовали НЦ с содержанием азота 12.6 мас. % в виде сферических гранул размером 30–40 мкм и плотностью 1.55–1.60 г/см³. Гранулы получали эмульгированием этилацетатного раствора НЦ в воде с последующей отгонкой растворителя по способу, описанному в работе [5]. Остаточные содержания этилацетата и H₂O в гранулах не превышали 0.2 мас. %.

Инертным наполнителем служил карбид кремния с размером гранул 5–40 мкм, связующим – олигоизоцианурат на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) со степенью превращения по изоцианатным группам 0.42. Олигоизоцианурат получали по методике [6], нагревая ГМДИ до 90°C в присутствии катализатора – гекса-*n*-бутилдистанумоксида.

Предварительно подготовленные компоненты перемешивали в заданном соотношении с олигоизоциануратом в смесителе с самоочищающимися лопастями [7] в течение 10 мин. Затем из полученной массы в пресс-форме при удельном давлении ~300 кгс/см² формировали цилиндрические образцы, имеющие высоту 15 и диаметр 10 мм. Образцы отверждали в пресс-форме при 90°C в течение 30 ч.

Для исследования закономерностей распространения волны превращения энерговыделяющего компонента по образцу исходного композита использовали микротермопарную методику [8]. Применили калиброванные медь-константановые термопары, изготовленные из соответствующих проволок диаметром 30 мкм. Погрешность измерения температуры не превышала ±5 К.

Степень превращения изоцианатных групп и химическую структуру связующего до и после прохождения волны “горения” оценивали мето-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09100).

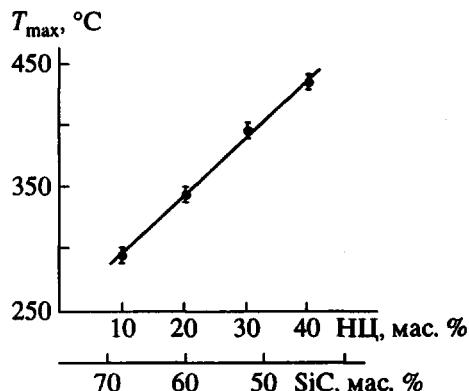


Рис. 1. Зависимость T_{\max} от содержания гранулированного НЦ в составе композита.

дом ИК-спектроскопии на спектрофотометре "Specord M-82". Образцы для ИК-исследования готовили прессованием таблеток с КВг. Температуру начала интенсивного разложения чистого полизоцианурата определяли при помощи термовесов АТВ-14М с чувствительностью 0.1 мг при скорости нагревания 30 град/мин.

Волна структурного превращения в исходном композите инициировалась с торцевой поверхности образцов, которые в настоящей работе имели начальную температуру 20°C, при помощи кратковременного прикосновения никромовой спираль, раскаленной до ~700°C. Вслед за этим обычно наблюдалось беспламенное фронтальное распространение зоны превращения, сопровождающееся фильтрацией газообразных продуктов разложения НЦ через область образца, где реакция уже прошла. Перемещение волны было легко наблюдать, так как в отличие от исходного композита, имевшего светло-серую окраску, область образца, где прошло горение НЦ, окрашена с поверхности в черный цвет. Скорость распространения волны по образцу в зависимости от состава менялась в пределах 0.5–1.0 мм/с.

Микротермопарные измерения позволили зафиксировать структуру тепловой волны и определить, в частности, максимальную температуру T_{\max} , развиваемую в образце. Указанным способом оценено влияние состава исходного композита на уровень тепловыделения в волне превращения. Зависимость T_{\max} от содержания энерговыделяющего компонента в образце представлена на рис. 1. В этих композитах массовое соотношение связующего и карбida кремния сохранялось постоянным и составляло 0.33. Видно, что в указанных пределах изменения состава T_{\max} возрастает с 295 до 435°C.

Методом гравиметрии установлено, что если данная температура не превышала 300–350°C (что несколько ниже температуры начала интенсивного разложения полизоцианурата, равной

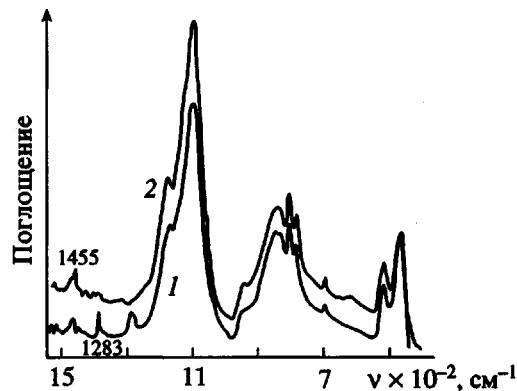


Рис. 2. ИК-спектры композита до (1) и после прохождения волны превращения по образцу (2).

400°C), то потеря массы образца примерно соответствовала содержанию НЦ в исходном композите. С помощью ИК-спектроскопии удалось подтвердить, что химическая структура связующего в таком случае не изменяется при прохождении волны превращения. Об этом свидетельствуют ИК-спектры, представленные на рис. 2. Видно, что характеристическая полоса 1283 см⁻¹, принадлежащая нитратной группе НЦ, исчезает, а полосы, характерные для изоциануратной (1684, 1455 и 762 см⁻¹), уретановой (1760 и 1570 см⁻¹) и мочевинной (1550 см⁻¹) структур [6], остаются без изменения. Специальными исследованиями было установлено, что наличие уретановой и мочевинной структур является следствием взаимодействия групп NCO с гидроксилами НЦ и примесью влаги в компонентах на стадии отверждения композита.

Сделанный вывод подтверждается также со-поставлением ИК-спектров стандартного полизоцианурата и полимерного связующего, выделенного из композита после прохождения волны превращения гранулированного НЦ (рис. 3). С этой целью в качестве инертного материала использовали хлорид натрия, который после разложения НЦ был полностью и гарантированно экстрагирован из образца водой. При сравнении спектров можно констатировать, что связующее, выделенное из композита, представляет собой полизоцианурат с добавкой уретановой и мочевинной структур, на что указывают полосы в области 1565 и 1550 см⁻¹, обусловленные присутствием группы NH.

Структурно-морфологические исследования полученного после прохождения волны превращения композита показали, что поры в нем имеют правильную сферическую форму и повторяют форму гранул исходного НЦ (рис. 4).

В заключение необходимо отметить, что приведенные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности организации волнового

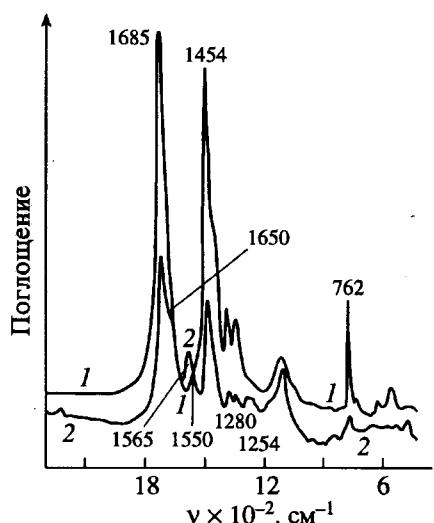


Рис. 3. ИК-спектры стандартного полиизоцианурата (1), синтезированного в соответствии с работой [6], и полиизоцианурата, выделенного из композита после прохождения волны превращения энерговыделяющего компонента (2).

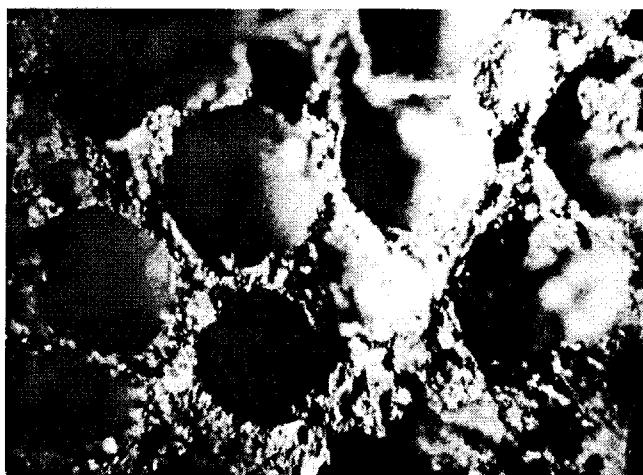


Рис. 4. Микрофотография скола поверхности композита после прохождения волны низкотемпературного разложения НЦ при 100-кратном увеличении. Размер гранул НЦ 200–250 мкм, размер гранул SiC 1–5 мкм.

процесса низкотемпературного превращения энерговыделяющего компонента таким образом, что обеспечивается сохранность полимерного связующего. Помимо возможности управления пористой структурой композитов, образующихся по завершении процесса, энергия тепловой волны может быть, по-видимому, направлена на инициирование других физических и химических процессов в системе, например, полимеризации неотверженного связующего в исходном композите.

Отметим также возможное практическое значение рассмотренного способа для формирования пористой структуры в полимерных композитах, которые в зависимости от типа наполнителя могут иметь различное функциональное назначение. Одно из уже найденных направлений применения изложенного подхода – изготовление полирующего инструмента для чистовой обработки разных материалов различной твердости от закаленной стали до латуни [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г. Автомолевые процессы. М.: Наука, 1987.
2. Рыбанин С.С., Соболев С.Л. // Физика горения и взрыва. 1989. № 5. С. 16.
3. Давтян С.П. Дис. ... д-ра хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1978.
4. Гусаченко Л.К., Зарко В.Е., Зырянов В.Я., Бобрышев В.П. Моделирование процессов горения твердых топлив. Новосибирск: Наука, 1985.
5. Stewart W.D., Poindexter E.Jr., Wachtel W.L. Pat. 2915519 USA. 1959.
6. Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузав А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. № 32. № 6. С. 1304.
7. Шаталова Н.И., Афанасьев Н.А., Кукушкин В.И. А.с. 558696 СССР. 1977.
8. Зенин А.А., Лейпунский О.И., Марголин А.Д., Недедова О.И., Похил П.Ф. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 169. № 3. С. 619.
9. Михайлов Ю.М., Батурина С.М., Плишкин Н.А., Карлюк Л.В. // Патент РФ. Положит. решение от 11.05.95 по заявке № 93032631 от 21.06.93.

Propagation of the Waves of Physicochemical Transformations in Polymeric Composites Containing Inert and Energy-Liberating Components

Yu. M. Mikhailov, N. A. Plishkin, V. A. Grigor'eva, and S. M. Baturin

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast', 142432 Russia

Abstract—Problems involved in organization and investigation of the wave regimes of structural-chemical transformations in polymeric composites containing inert and energy-liberating components are considered. It is possible to organize the process in such a manner that the transformation waves would produce no significant changes the chemical structure of polymer matrix, as demonstrated for a system composed of poly(isocyanurate), silicon carbide (inert filler), and granulated cellulose nitrate (energy-liberating component). Dependence of the maximum temperature in the transformation wave on the system composition was established using a microthermocouple method.