

С.С. Серебрянников, магистр технических наук,
ассистент кафедры ФЭМАЭК МЭИ

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ, НАПОЛНЕННЫХ ГЕКСАГОНАЛЬНЫМИ ФЕРРИТАМИ БАРИЯ

Проведен дериватографический анализ процесса термодеструкции композиции, состоящей из отверждаемой полиэтиленполиамином (ПЭПА) эпоксидной смолы ЭД-22, наполненной измельченным (порошком), легированным различными металлами гексагональным ферритом бария. Известно, что гексагональные ферриты бария применяются как компонента для создания радиопоглощающих устройств [1].

Использовался дериватограф фирмы Паулик-Паулик-Эрдей типа «Q-1500D» с записью данных с помощью электронного потенциометра. В качестве образцов использовались гранулы отвержденной композиции, размещенные в керамических тиглях. В печи дериватографа тигли экранировались кварцевым стеклом. Погрешность измерения температуры T составляла 5°C ; погрешность аппроксимации экспериментально наблюдаемой $V_p(T)$ – скорости уменьшения массы образца теоретической зависимостью ($V_p(T)$ – скоростью) при скорости нагрева (скорости сканирования) $b = 10$ К/мин не превышала 30 %.

Анализировались наблюдаемые до 1000°C с ростом T – температуры уменьшение $m(T)$ – массы образца и $V_p(T) = -dm/dt$ – скорости ее уменьшения. Принималось, что $V_p(T) = -dm/dT$ – зависимость может быть аппроксимирована уравнением

$$-dm/dT = V_p(T) = (K_0/b) \cdot e^{(-E/RT)} m^{n1},$$

где $n1$ – порядок кинетики; E – энергия активации процесса уменьшения массы; K_0 – предэкспонента, определяющая эффективное значение (кажущееся значение, брутто-значение) константы скорости термодеструкции $K = K_0 \cdot e^{(-E/RT)}$, [2]. Выбрана b – скорость нагрева 5 и $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Эффективные (K_0 , E , и $n1$) – значения параметров, определяющих вид аппроксимирующей (теоретической) $V_p(T)$ – зависимости скорости уменьшения массы образца, рассчитывались методом минимизации функционала Φ – суммы квадратов отклонений значений экспериментально наблюдаемой скорости уменьшения массы $V_p = -dm/dT$ от соответствующих им рассчитываемых по уравнению $-dm/dT = V_p = (K_0/b) \cdot e^{(-E/RT)} m^{n1}$ значений. Минимизация проводилась симплексным методом по специальному плану [3–4].

Каждый из фрагментов термогравиметрической зависимости m – массы практически всех исследованных образцов, как правило, содержал 10–15 экспериментальных значений $m(T_i)$ массы образца, где T_i – температура изменяется в процессе роста с неодинаковым шагом ($\Delta T = T_i + 1 - T_i \neq \text{const}$). В этой связи можно ожидать при-

внесение в результаты расчета погрешности, связанной с ограниченным числом значений массы $m(T_i)$ и неодинаковым ΔT – шагом изменения температуры, которые используются в ходе расчетов. Поэтому в работе математическая обработка совокупности экспериментальных значений $m(T_i)$ массы предусматривала в компьютерной программе возможность использования и рассчитанных значений $m(T_i)$ массы. Для этого совокупность экспериментальных значений $m(T_i)$, состоящая, например, из G -точек, интерполировалась полиномом Лагранжа ($G - 1$)-степени, с помощью которого рассчитывались значения $m(T_i)$, изменяющиеся с нужным (разумным по величине) шагом температуры, позволило выявить особенности, ранее не наблюдавшиеся в термогравиметрических зависимостях образцов композиций на основе эпоксидных смол, наполненных измельченными (порошками) ферритами, такими, как гексагональные ферриты бария.

В ходе проведения эксперимента были изучены серии образцов композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-22 следующих составов:

- без наполнителя:
 - 10 % ПЭПА и 90 % ЭД-22;
 - 20 % ПЭПА и 80 % ЭД-22.
- с наполнителем из гексагонального феррита $\text{Ba}_3\text{Zn}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$:
 - 20 % феррита, 8 % ПЭПА, 72 % ЭД-22;
 - 60 % феррита, 8 % ПЭПА, 32 % ЭД-22.

Получены дериватограммы для образцов каждой серии при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. В ходе анализа полученных дериватограмм установлено, что процесс термодеструкции композиций как с наполнителем феррита бария, так и без него, является трехстадийным процессом. Каждая стадия характеризуется своей скоростью термодеструкции и температурой, при которой эта скорость максимальна (определяется по кривой ДТГ). Самой короткой из этих трех стадий (по времени и по диапазону температур) является средняя стадия, а самой продолжительной – третья стадия, завершающая процесс термодеструкции.

Можно отметить, что при увеличении скорости нагрева образца происходит смещение кривой ДТГ в область более высоких температур участка ТГ-зависимости, где наблюдается окончательное разложение образца наполненной полимерной композиции.

Так, при $V_{\text{скорости нагрева}} = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ (далее $V_{\text{нагрева}}$) эта область включает следующий диапазон температур: от 800 – 880°C в зависимости от состава полимерной композиции (содержа-

Таблица

Результаты определения эффективных значений параметров кинетики процесса термодеструкции композиции на основе отверждаемой полиэтиленполиамином эпоксидной смолы ЭД-22 и феррита $Ba_3Zn_2Fe_{24}O_{41}$

	Состав композиции, % масс.	Состав композиции, % масс.	Состав композиции, % масс.
	ЭД-22 – 90 ПЭПА – 10 Феррит – 0	ЭД-22 – 80 ПЭПА – 20 Феррит – 0	ЭД-22 – 72 ПЭПА – 8 Феррит – 20
Скорость нагрева, К/мин	10	10	10
Стадии термогравиграммы	1. от 160 до 350 °С 2. от 350 до 500 °С 3. от 500 до 872 °С	1. от 128 до 312 °С 2. от 312 до 475 °С 3. от 475 до 838 °С	1. от 116 до 310 °С 2. от 310 до 470 °С 3. от 470 до 838 °С
Степень n_1 на стадии	1-й: 2,6 2-й: 2,3 3-й: 2,6	1-й: 2,98 2-й: 2,30 3-й: 2,32	1-й: 2,80 2-й: 2,54 3-й: 2,09
Предэкспонента K_0 , $1/(с \cdot мг^{n_1-1})$ на стадии	1-й: 3,25 2-й: 10,1 3-й: 55,8	1-й: 2,85 2-й: 2,62 3-й: 21,20	1-й: 2,63 2-й: 5,73 3-й: 4,27
Среднее значение константы K , $1/(с \cdot мг^{n_1-1})$ на стадии	1-й: $3,89 \cdot 10^{-4}$ 2-й: $1,14 \cdot 10^{-2}$ 3-й: $2,49 \cdot 10^{-1}$	1-й: $3,44 \cdot 10^{-4}$ 2-й: $2,95 \cdot 10^{-3}$ 3-й: $1,14 \cdot 10^{-1}$	1-й: $1,45 \cdot 10^{-4}$ 2-й: $2,81 \cdot 10^{-3}$ 3-й: $1,41 \cdot 10^{-2}$
Энергия активации E , кДж/моль на стадии	1-й: 40,0 2-й: 39,9 3-й: 40,1	1-й: 40,7 2-й: 40,4 3-й: 40,2	1-й: 40,8 2-й: 41,1 3-й: 40,4
Температура $T_{\text{макс}}$ (°С) максимума $V_{T_{\text{макс}}}$ на стадии	1-й: 280 2-й: 365 3-й: 550	1-й: 275 2-й: 360 3-й: 505	1-й: 160 2-й: 358 3-й: 510
	Состав композиции, % масс.	Состав композиции, % масс.	Состав композиции, % масс.
	ЭД-22 – 32 ПЭПА – 8 Феррит – 60	ЭД-22 – 72 ПЭПА – 8 Феррит – 20	ЭД-22 – 32 ПЭПА – 8 Феррит – 60
Скорость нагрева, К/мин	10	5	5
Стадии термогравиграммы	1. от 110 до 330 °С 2. от 330 до 460 °С 3. от 460 до 819 °С	1. от 80 до 290 °С 2. от 290 до 455 °С 3. от 455 до 697 °С	1. от 80 до 295 °С 2. от 295 до 445 °С 3. от 445 до 690 °С
Степень n_1 на стадии	1-й: 2,8 2-й: 2,2 3-й: 2,96	1-й: 1,65 2-й: 2,45 3-й: 1,23	1-й: 1,37 2-й: 2,36 3-й: 1,15
Предэкспонента K_0 , $1/(с \cdot мг^{n_1-1})$ на стадии	1-й: 47,5 2-й: 25,5 3-й: 125	1-й: 57,8 2-й: 0,622 3-й: 0,543	1-й: 2,63 2-й: 5,73 3-й: 4,27
Среднее значение константы K , $1/(с \cdot мг^{n_1-1})$ на стадии	1-й: $8,38 \cdot 10^{-4}$ 2-й: $1,89 \cdot 10^{-2}$ 3-й: $4,66 \cdot 10^{-1}$	1-й: $1,1 \cdot 10^{-3}$ 2-й: $3,9 \cdot 10^{-4}$ 3-й: $1,85 \cdot 10^{-3}$	1-й: $1,45 \cdot 10^{-4}$ 2-й: $2,81 \cdot 10^{-3}$ 3-й: $1,41 \cdot 10^{-3}$
Энергия активации E , кДж/моль на стадии	1-й: 39,8 2-й: 39,7 3-й: 40,2	1-й: 40,2 2-й: 40,9 3-й: 40,3	1-й: 40,3 2-й: 40,2 3-й: 40,9
Температура $T_{\text{макс}}$ (°С) максимума $V_{T_{\text{макс}}}$ на стадии	1-й: 130 2-й: 360 3-й: 510	1-й: 160 2-й: 328 3-й: 500	1-й: 115 2-й: 295 3-й: 480

ние смолы и наполнителя). При $V_{\text{нагрева}} = 5 \text{ °С/мин}$ температуры окончания процесса термодеструкции для изученных образцов входят в область температур от 640–700 °С, что заметно ниже, чем при более высокой скорости нагрева. При $V_{\text{нагрева}} = 20 \text{ °С/мин}$, наблюдаемая температура полного разложения наполненного полимера находится при температурах, больших 900 °С.

Установлено, что для серии образцов наполненного полимера одинакового состава остаточная масса при одной и той же температуре с ростом скорости нагрева увеличивается. Так, для образцов наполненной композиции состава (60 % феррита, 8 % ПЭПА, 32 % ЭД-22) с начальной массой $m_n =$

50 мг, при температуре 330 °С и при $V_{\text{нагрева}} = 5 \text{ °С/мин}$ остаточная масса 38,6 мг, при $V_{\text{нагрева}} = 10 \text{ °С/мин}$ – 41,8 мг, при $V_{\text{нагрева}} = 20 \text{ °С/мин}$ – 42,2 мг соответственно.

Это можно связать с тем, что при большей скорости нагрева реакции термодеструкции, протекающие при меньших температурах, чем указанная, не успевают полностью завершиться.

Результаты определения эффективных значений параметров кинетики процесса термодеструкции при нагреве композиций в воздухе до 1000 °С приведены в таблице.

Рассчитанные эффективные значения параметра n_1 кинетики процесса изменяются в пределах 1,15–2,98, су-

щественно отличающихся от значения равного 1, которое рекомендуется применять при расчетах параметров кинетики процесса термодеструкции. Меньшие значения n_1 зафиксированы у полимерных композиций с наполнителем при меньшей скорости нагрева (5 °С/мин).

Рассчитанное значение E -энергии активации процесса термодеструкции практически для всех трех стадий составляет 40 ($\pm 2,5$ %) кДж/моль; для образцов с содержанием наполнителя наблюдаются более высокие значения энергии активации, чем у композиций без него.

Средние эффективные значения констант скорости термодеструкции для всех трех стадий процесса изменяются в пределах $1,45 \cdot 10^{-4} - 4,66 \cdot 10^{-1} 1/(с \cdot мг^{-1})$.

Все изученные материалы характеризуются примерно одинаковой константой скорости термодеструкции на первом участке процесса. Максимальная скорость термодеструкции у наполненных ферритом композиций наблюдается при меньших температурах, чем у ненаполненных на этом участке. Так, у композиций без наполнителя – это 270–280 °С, а у наполненных – это 130–160 °С.

Среднее эффективное значение констант скорости термодеструкции композиции с содержанием феррита 20 % на всех трех стадиях процесса заметно меньше, особенно на 2-й и 3-й стадиях, чем у ненаполненных композиций (различие на целый порядок). Это говорит о повышении термической стойкости композиции на основе смолы ЭД-22 и наполнителя в виде измельченного (порошка) гексагонального феррита бария $Ba_3Zn_2Fe_{24}O_{41}$ в выбранном в работе процентном соотношении в области температур

от 350 до 1000 °С. Значения константы скорости термодеструкции при скорости нагрева 5 °С/мин имеют примерно такие же величины. Однако установлено, что при введении в композицию ферритового наполнителя до 60 % по массе значения константы скорости термодеструкции для всех стадий процесса увеличиваются и даже превышают значения соответствующих констант для ненаполненных эпоксидных композиций.

Таким образом, можно отметить, что при введении в полимер на основе эпоксидной смолы ЭД-22 наполнителя в виде измельченного (порошка) гексагонального феррита бария $Ba_3Zn_2Fe_{24}O_{41}$ в количестве 20 % по массе термическая стойкость композиции увеличивается. Но при большом содержании наполнителя (более 50 % по массе) термическая стойкость композиции уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА



1. Еремцова Л.Л., Челарин В.П., Китайцев А.А., Новикова Е.В., Шиленкова А.В. Порошковые гексаферритовые наполнители для РПМ: Тезисы докл. Ч. 1/ II междунар. конф. по электромех. и электротехнологии. Крым 1996. 102 с.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
3. Минимизация в инженерных расчетах на ЭВМ. Библиотека программ. / С.Ю. Гуснин, Г.В. Резников и др. М.: Машиностроение, 1981. 120 с.
4. Хартман К., Лецкий Э., Шеффер В. и коллектив авторов. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / Под ред. Э.К. Лецкого. М.: Мир, 1977. 552 с.



Национальный Альянс Издателей Справочников



Справочники и базы данных для компаний и частных пользователей

Москва (495) 730-01-10 Н. Новгород (831) 277-80-97 Пермь (342) 237-50-00
Уфа (347) 292-43-99 Екатеринбург (343) 383-49-33 Новосибирск (383) 238-05-03



НАИС представляет ежегодную серию многоотраслевых бизнес-справочников по федеральным округам. Крупнейшие промышленные регионы России. 76 субъектов РФ. 366 000 единиц достоверной информации.

Многоотраслевые промышленно-экономические справочники (B2B)
«Весь Северо-Западный Федеральный округ», «Весь Бизнес Юга России»,
«Весь Центральный Федеральный округ», «Весь Приволжский Федеральный округ»,
«Весь Уральский Федеральный округ», «Весь Сибирский Федеральный округ»

Городские адресные телефонные справочники
«Весь Нижний Новгород», «Весь Пермский край», «Весь Екатеринбург»



www.b2b-russia.ru

(495) 730-01-10

Телефон объединенной рекламной службы (звонок бесплатный):
8-800-200-28-82