

*Ястребинский Р.Н., канд. физ.-мат. наук, доц.,  
Павленко З.В., канд. техн. наук, доц.,  
Ястребинская А.В., канд. техн. наук, доц.,  
Денисова Л.В., канд. хим. наук, доц.*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

## ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОЛНЕННЫХ ПОЛИАЛКАНИМИДОВ\*

yrndo@mail.ru

*В работе исследованы физико-химические и технологические особенности получения термостойких нейтронно-защитных композиционных материалов на основе высоконаполненных нанотрубчатými волокнами полиалканимидов.*

*Композиционные материалы получали смешением порошкообразного полиалканимида и волокнистого борсодержащего хризотила с содержанием атомов бора 10,9% масс с последующей переработкой методом литья под давлением или горячего прессования. Способ переработки композиций определялся по показателю текучести расплава.*

*Проведены исследования физико-механических и термических характеристик ненаполненного и нанонаполненного образцов полиалканимида, а также параметров рекристаллизации и плавления.*

*Установлено, что надмолекулярная структура, сформированная в полученных литьем под давлением образцах нанонаполненного полиалканимида, является несовершенной, так как энтальпия процесса рекристаллизации составляет половину – одну треть энтальпии плавления кристаллической фазы. Нагревание материала при 170 и 250 °С приводит к формированию более однородной и совершенной кристаллической фазы. Такая рекристаллизация обусловлена полным «размораживанием» молекулярной и сегментальной подвижностей при 170 °С и достижением интервала температур кристаллизации полиалканимида при 250 °С.*

*Полученные данные позволяют рекомендовать проведение термообработки нанонаполненного полиалканимида при температурах 170 или 250 °С.*

**Ключевые слова:** *полиалканимид, нанотрубчатый хризотил, композиционный материал, структура, свойства, рекристаллизация.*

**Введение.** Анализ разработок, осуществляемых в области создания конструкций с высокой температурой эксплуатации, показывает, что в качестве полимерной основы сочетающих высокую деформационную и химическую устойчивость в широком интервале температур огнестойких полимерных материалов могут быть эффективно использованы полигетероарилены. Предельная тепло и термостойкость характерна для полигетероариленов, цепи которых состоят из непрерывно чередующихся ароматических и гетероциклов.

Полиимиды – это полигетероарилены, содержащие в основной цепи молекулы циклическую имидную группу. Практическое значение получили ароматические линейные полиимиды благодаря ценным физико-химическим свойствам, не изменяющимся длительное время в широком интервале температур [1–3].

Наиболее широко известными и применяемыми являются полипиромеллитимиды – полиимиды, в получении которых участвует диангидрид пиромеллитовой кислоты [4]. Они содержат шарнирные атомы и группы в диаминоном фрагменте молекулы. Полипиромеллитимиды – прочные и эластичные, у них отсутствует

выраженный температурный интервал размягчения.

Чисто ароматические полиимиды, имеющие наибольшую термостойкость (температура начала разложения выше 400 °С) и высокую теплостойкость, обеспечивают длительную работоспособность изделий на их основе при температурах до 260–300 °С. Но именно высокая теплостойкость, т.е. неспособность размягчаться, не позволяет осуществлять переработку полиимидов из расплава [4, 5], поэтому применение ароматических полиимидов ограничено изготовлением пленок и покрытий.

Своеобразный компромисс между термическими характеристиками и возможностью технологической переработки обеспечивают жирноароматические полиимиды, обычно называемые полиалканимидами, которые получают поликонденсацией диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с алифатическими диаминами. Полиалканимиды как конструкционные материалы занимают промежуточное положение между ароматическими полисульфонами и наиболее термостабильными, но дорогостоящими полиамидоимидами, полиэфиримидами и полиэфиркетонами [6, 7].

В работе исследованы физико-химические и технологические особенности получения термостойких нейтронно-защитных композиционных материалов на основе высоконаполненных нанотрубчатými волокнами полиалканимидов.

**Методика.** Композиционные материалы получали смешением порошкообразного полиалканимида и волокнистого борсодержащего хризотила состава  $MgO : SiO_2 : B_2O_3 = 1,5 : 0,1 : 0,9$  (содержание атомов бора 10,9% масс) с последующей переработкой методом литья под давлением или горячего прессования. Способ переработки композиций определялся по показателю текучести расплава (ПТР).

**Основная часть.** При введении в полиалканимид (ПАИ) волокнистого борсодержащего хризотила (ВБХ) наблюдается снижение ПТР (рис. 1), что объясняется повышением вязкости системы.

Показатель текучести расплава наполненного полимера имеет достаточную для переработки литьем под давлением величину и с повышением температуры возрастает.

С увеличением содержания наполнителя механическая прочность композиций возрастает при содержании наполнителя до 30 % мас. (переработка композиций методом литья под давлением) (рис. 2).

Наполнение термопласта ВБХ вызывает резкое снижение его деформируемости, особенно при небольших массовых долях наполнителя (рис. 3). Так, при 10 %-ном наполнении ПАИ относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_p$  уменьшается в 2,7 раз, а при дальнейшем увеличении степени наполнения снижение относительного удлинения при разрыве замедляется. Данный факт вызван повышением жесткости полимера.

Введение в ПАИ матрицу наполнителя повышает стойкость полимерной композиции к процессам термоокислительной деструкции (рис. 4).

Исходя из результатов термогравиметрического анализа (ТГА) ПАИ на воздухе, можно заключить что наполненный и ненаполненный ПАИ являются термостойкими полимерами. Их термостойкость, оцениваемая по 5 % потери массы составляет 418 и 416 °С, соответственно. При этом разложение ПАИ начинается при 335-345 °С., и при 400 °С потеря массы ненаполненного и наполненного образцов составляет, соответственно, 2,5 и 3,5 %. Полное разложение наступает при 580 и 570 °С. Несколько более быстрое разложение нанонаполненного ПАИ обусловлено, вероятнее всего, протеканием процесса деструкции полимера в объеме пробы, вызванного ее быстрым и равномерным прогрева-

нием благодаря более высокой теплопроводности наполнителя в условиях динамического анализа.

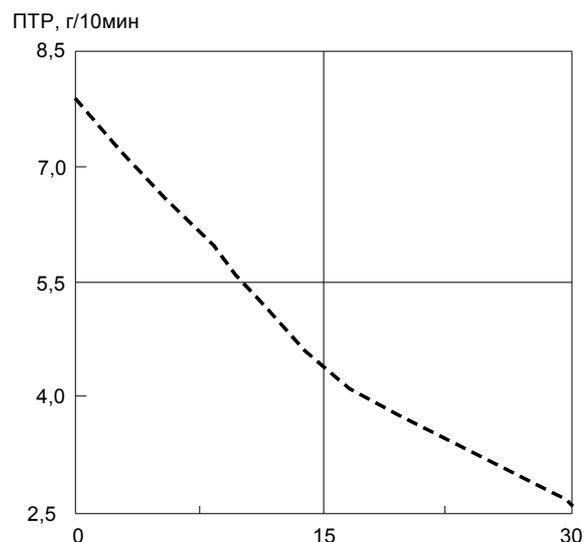


Рис. 1. Зависимость показателя текучести расплава ПАИ от массовой доли ВБХ

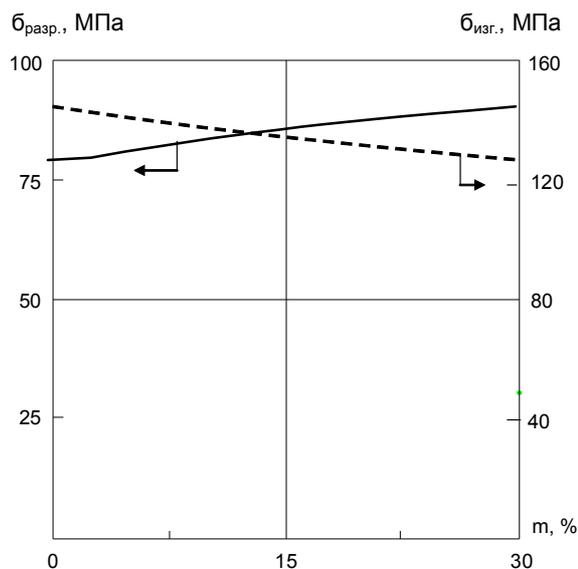


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве и изгибе от содержания наполнителя

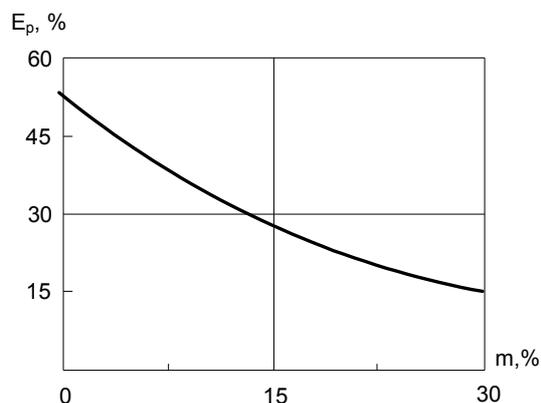


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения композита от содержания в нём наполнителя ВБХ

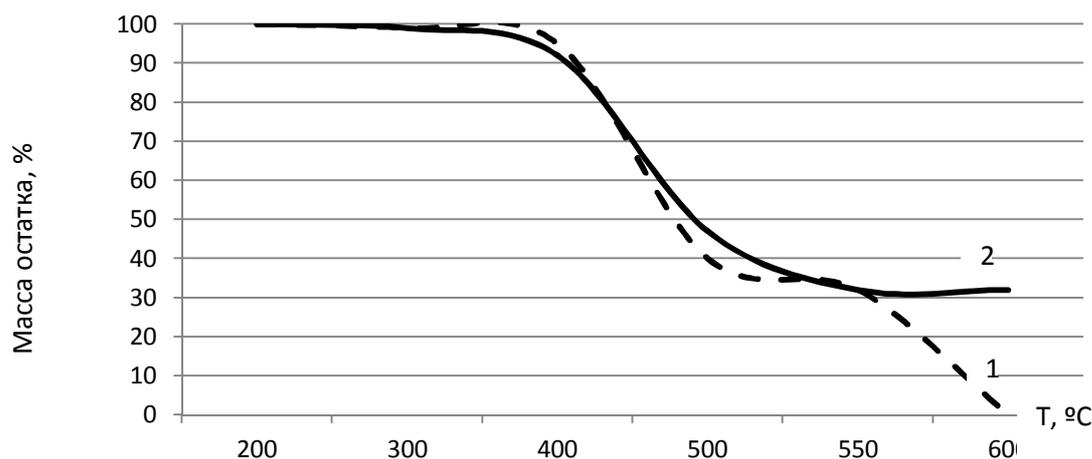


Рис. 4. Термогравиметрические кривые ненаполненного (1) и нанонаполненного (2) полиалканимидного композита

Примерно при 60 % разложения на ТГА наблюдается перегиб, что связано с образованием более стабильной структуры по сравнению с исходной.

Термические характеристики нанонаполненного ПАИ представлены в таблице 1.

Таблица 1

#### Термические характеристики ПАИ

Показатели	Ненаполненный образец	Нанонаполненный образец
Потеря массы при нагревании до 400 °С	2,5	3,5
Температура деструкции, °С: начала окончания	396 580	400 575
Температура максимума разложения*, °С	474, 532	477, 516
Энергия активации, кДж/моль	245	370

\*Для первой и для второй стадии разложения полимера.

Полиалканимид – кристаллический полимер с высокой степенью кристалличности, которая сохраняется даже в условиях резкого охлаждения расплава полимера, например при охлаждении в воде. По различным данным степень кристалличности полиалканимида составляет от 40 до 80%.

Исследовано релаксационное поведение полиалканимида в изотермических условиях в интервале температур 20–250 °С. Релаксация напряжений в ненаполненном образце увеличивается с повышением температуры. При этом наиболее резкая релаксация напряжений наблюдается при температурах испытаний 50 и 140 °С. Повышение температуры испытаний до 110 и 230 °С приводит лишь к незначительному снижению релаксирующих напряжений.

В случае нанонаполненного полиалканимида наблюдаются аномалии в ходе релаксации напряжения в зависимости от температуры. С повышением температуры до 80 °С релаксация

напряжения резко ускоряется. Далее, при повышении температуры до 110 °С релаксационный процесс практически не ускоряется. Более того, дальнейшее повышение температуры испытаний до 140 и 170 °С приводит к тому, что кривые релаксации напряжения при этих температурах оказываются расположенными выше аналогичных кривых, полученных при температуре 80 и 110 °С. При температуре 200 °С релаксация напряжения снова усиливается, но в области 230–250 °С интенсивность релаксационного процесса снижается. Существование двух областей достаточно быстрой релаксации напряжения в полиалканимиде объясняется наличием у него двух релаксационных переходов в области 90–100 и 150 °С, обусловленных «размораживанием» молекулярной подвижности (переход через температуру стеклования) в первом случае и сегментальной подвижности в дефектах кристаллической фазы - во втором. Для объяснения не совсем обычного характера изотермической

релаксации наноупакованного полиалканимида был проведен анализ с помощью высокотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) как исходного образца, так и образцов, прошедших релаксационные исследования.

Из данных таблиц 2 и 3 можно заключить, что надмолекулярная структура, сформированная в полученных литьем под давлением образцах наноупакованного полиалканимида, является несовершенной, так как энтальпия процесса рекристаллизации составляет половину – одну треть энтальпии плавления кристаллической фазы. Изотермическая выдержка образцов наноупакованного полимера при 50–110 °С приводит к снижению температур эндо- и экзотермических пиков, повышению энтальпии плавления при практической неизменности кинетических параметров этих процессов.

Отмеченные изменения свидетельствуют о протекании структурных перестроек в полимере, приводящих к увеличению содержания кристаллической фазы при одновременном снижении совершенства ее структуры, о чем однозначно свидетельствует понижение температуры плавления. Поскольку начало плавления ( $T_n$ ) связывают с плавлением наименее совершенных кристаллических образований, а окончание ( $T_{ок}$ ) – наиболее совершенных участков, то интервал плавления  $\Delta T = T_{ок} - T_n$  может служить критерием структурной однородности кристаллической фазы. Таким образом, нагревание наноупакованного полиалканимида при 50–110 °С не вызывает изменения общей однородности кристаллической фазы, но снижает однородность наиболее совершенных кристаллитов.

Таблица 2

### Результаты ДСК-исследований параметров рекристаллизации наноупакованного полиалканимида

Т испытаний, °С	Параметры рекристаллизации				
	$\Delta H$ , Дж/г	$T_{пика}$ , °С	Порядок реакции $n$	Энергия активации, кДж/моль	$\ln K_0^*$
20	7,80	285,0	1,21+0,17	766,9	162,5
50	8,80	284,6	1,83	866,9	183,9
80	6,60	283,9	1,34	780,7	165,7
110	7,40	282,9	1,06	720,7	152,9
170	4,95	285,9	0,92	665,5	140,3
200	7,40	285,6	0,91	725,1	153,7
250	7,10	288,1	0,75	705,7	148,2

\* Логарифм предэкспоненты.

Таблица 3

### Результаты ДСК-исследований параметров плавления наноупакованного полиалканимида

Т испытаний, °С	Параметры плавления					
	$\Delta H$ , Дж/г	$T_{пл}$ , °С	$\Delta T = T_{ок} - T_{пл}$ , °С	Порядок реакции $n$	Энергия активации, кДж/моль	$\ln K_0$
20	14,66	299,9	22,0	1,51	763,2	156,8
50	14,24	299,6	21,0	1,78	892,5	184,1
80	16,08	299,6	22,0	1,89	916,5	189,3
110	18,75	298,3	21,0	–	–	–
170	15,42	301,4	20,0	1,67	777,3	159,5
200	18,62	298,6	21,0	–	–	–
250	11,24	303,2	20,0	–	–	–

Нагревание наноупакованного материала при 170 и 250 °С приводит к формированию более однородной и совершенной кристаллической фазы, о чем свидетельствует повышение температуры плавления полимера и снижение  $\Delta T$ . Такая рекристаллизация, вероятно, обусловлена полным «размораживанием» молекулярной

и сегментальной подвижностей при 170 °С и достижением интервала температур кристаллизации полиалканимида при 250 °С [8].

Полученные данные, объясняющие не совсем обычный характер изотермических релаксационных кривых, позволяют рекомендовать проведение термообработки наноупакованного

полиалканимида при температурах 170 или 250 °С. Поскольку в первом случае имеет место уменьшение энтальпии процесса рекристаллизации при сохранении величины энтальпии плавления, то этот режим термообработки следует признать более предпочтительным.

**Выводы.** Установлено, что надмолекулярная структура, сформированная в полученных литьем под давлением образцах нанонаполненного полиалканимида, является несовершенной, так как энтальпия процесса рекристаллизации составляет половину – одну треть энтальпии плавления кристаллической фазы. Нагревание материала при 170 и 250 °С приводит к формированию более однородной и совершенной кристаллической фазы. Такая рекристаллизация обусловлена полным «размораживанием» молекулярной и сегментальной подвижностей при 170 °С и достижением интервала температур кристаллизации полиалканимида при 250 °С.

Полученные данные позволяют рекомендовать проведение термообработки нанонаполненного полиалканимида при температурах 170 или 250 °С.

*\*Работа выполнена при поддержке проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ, проект №11.2034.2014/К.*

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 211 с.

2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.

3. Светличный В.М., Жукова Т.И., Кудрявцева В.В. Ароматические полиэфиримиды – перспективные плавкие пленочные связующие / Теплостойкие полимерные материалы и особенности производства изделий на их основе.- М.: МДНТП им. Дзержинского, 1991. С. 143 – 151.

4. Котон М.М., В.В. Кудрявцев Развитие исследований в области высокотермостойких полимеров – ароматических полиимидов / Синтез, структура и свойства полимеров // ИВС АН СССР. Л.: Наука, 1989. С. 7 – 15.

5. О развитии исследований по ароматическим полиимидам и их применению в технике в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР // Вести. АН СССР. 1985, №1. С. 3–8.

6. Kalugina E.V., Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. Thermal Stability of Engineering Heterochain Thermoresistant Polymers / New Concepts in Polymer Science. Boston: Utrecht, 2004. 280 p.

7. Калугина Е.В., Блюменфельд А.Б., Анненкова Н.Г., Аршава Б.М., Котов Ю.И., Савина М.Е., Плешкова А.П. Пластические массы / 1991, № 7. С. 36–38.

8. Баранов, В.В. Реология и оптимизация процессов переработки полимерных материалов / Тез. докл. 1-й всесоюзной конф. Устинов. 1986. С. 114.

---

#### Yastrebinsky R.N., Pavlenko Z.V., Yastrebinskaya A.V., Denisova L.V. HEAT-RESISTANT POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF NANOFILLED POLIALKANIMIDS

*In work physical and chemical and technological features of receiving heat-resistant neutron and protective composite materials on the basis of the polialkanimid high-filled with nanotubular fibers are investigated.*

*Composite materials received mixture of a powdery polialkanimid and fibrous boron-containing chrysotile with the content of atoms of pine forest of 10,9% of masses with the subsequent processing by a casting method under pressure or hot pressing. The way of processing of compositions was determined by a fusion fluidity indicator.*

*Researches of physical-mechanical and thermal characteristics of the unfilled and nanofilled samples of a polialkanimid, and also parameters of recrystallization and melting are conducted.*

*It is established that the supramolecular structure created in the samples of the nanofilled polialkanimid received by casting under pressure is imperfect as the enthalpy of process of recrystallization makes a half – one third of an enthalpy of melting of a crystal phase. Heating of material at 170 and 250 °C leads to formation of more uniform and perfect crystal phase. Such recrystallization is caused by full "defrosting" of molecular and segmental mobility at 170 °C and achievement of an interval of temperatures of crystallization of a polialkanimid at 250 °C.*

*The obtained data allow to recommend carrying out heat treatment of the nanofilled polialkanimid at temperatures of 170 or 250 °C.*

**Key words:** *полиалканимид, nanotubular chrysotile, composite material, structure, properties, recrystallization.*

---

**Ястребинский Роман Николаевич**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: yrndo@mail.ru

**Павленко Зоя Владимировна**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: belpavlenko@mail.ru

**Ястребинская Анна Викторовна**, кандидат технических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: karanna1@mail.ru

**Денисова Любовь Васильевна**, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: loveden13@mail.ru