

Влияние поверхностной модификации микро- и нанодисперсных порошков алюминия на реологические свойства олигодиеуретановой композиции

Е. А. Лебедева, К. О. Ухин, С. А. Астафьева,
В. А. Вальцифер, В. Н. Стрельников

Исследованы реологические свойства олигодиеуретановой композиции, наполненной микро- и нанодисперсным алюминием, покрытым перфторпеларгоновой кислотой и политрифторхлорэтиленом Ф-32Л. Определены значения энергии активации вязкого течения исследуемых композиций.

Ключевые слова: реологические свойства, микро- и нанодисперсный алюминий, энергия активации.

Rheological properties of the oligodienurethane composition filled with micro- and nano-sized aluminium coated with perfluoropelargonic acid and polytrifluorochlorethylene F-32L are investigated. Values of the viscous flow activation energy of compositions under investigation are determined.

Keywords: rheological properties, micro- and nano-sized aluminium, activation energy.

Введение

В настоящее время нано- и ультрадисперсные порошки металлов и их оксиды находят все большее применение в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов. Значительное внимание уделяется получению и изучению свойств нанодисперсных порошков алюминия, в основном используемых в качестве металлического горючего в энергетических конденсированных системах (ЭКС) [1 – 3]. Нано- и ультрадисперсные порошки алюминия способны обеспечить рост энергетического потенциала топлив и взрывчатых веществ на их основе [4, 5]. Непосредственно после получения поверхность нанодисперсных порошков обладает высокой реакционной способностью. При этом возникает проблема сохранения физико-химических свойств данных компонентов в процессе создания и хранения энергетических конденсированных систем [6 – 8]. Для решения указанной проблемы значительный интерес

представляют защитные покрытия, полученные различными методами, что обеспечивает повышение стабильности к окислению и увеличение энергетических свойств порошков [9 – 11]. Ранее нами была показана перспективность применения фторсодержащих соединений в качестве покрытий нанодисперсного алюминия, применяемого в составах ЭКС [12].

Необходимым условием успешного применения нанодисперсных порошков алюминия в составах ЭКС помимо сохранения их физико-химических свойств является бездефектное заполнение топливной композицией корпусов ракетных двигателей [13, 14]. Технологические трудности при переработке и смешении топливных композиций связаны в первую очередь со склонностью частиц нанодисперсных порошков к сильной агломерации [15]. Частицы этого размера показывают различные физические свойства по сравнению с частицами в микрометровом диапазоне. При таких малых размерах межчастичное взаимодействие становится более существенным, в

результате чего наночастицы обладают более высокой тенденцией к агрегации [16, 17].

В тоже время, несомненно, на реологические свойства композиции ЭКС и конечное качество изделий будет оказывать влияние не только переход от микро- к нанодисперсным порошкам, но и наличие на их поверхности защитных покрытий.

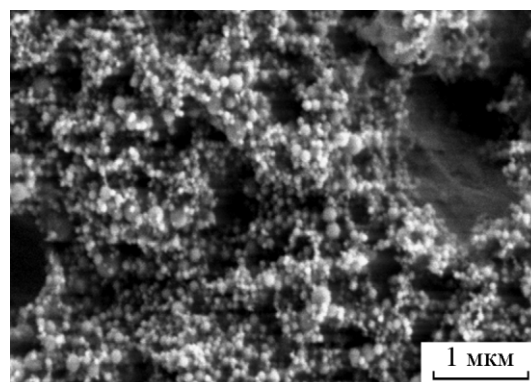
Цель данной работы — исследование влияния поверхностной модификации частиц алюминия на реологические свойства алюминийсодержащей олигодиеуретановой композиции.

Материалы и методика эксперимента

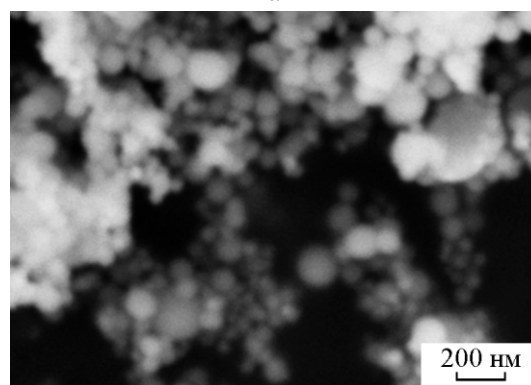
Для решения поставленной задачи использовали композицию на основе смеси олигодиеуретанэпосида и диоктилсебацата (PDI) с наполнением 15 масс. %. В качестве наполнителя использовали микро- и нанодисперсный алюминий, в том числе с фторсодержащими покрытиями. Для исследования реологических свойств были подготовлены композиции различающиеся размером частиц алюминия и видом его поверхностной модификации (табл. 1).

Наноразмерный алюминий А-486, с удельной поверхностью $S_s = 17,1 \text{ м}^2/\text{г}$, был получен в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Россия) электровзрывным методом в атмосфере аргона. В качестве микроразмерного алюминия использовали алюминий марки АСД-8 с удельной поверхностью $S_s = 0,8 - 1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Покрытие порошков фторсодержащими соединениями (перфторпеларгоновой кислотой (FA) и политрифторхлорэтиленом Ф-32Л (FP)) осуществляли следующим образом. Растворы фторсодержащих соединений в растворителе были добавлены к порошкам алюминия и перемешивались в течение 2 ч при температуре $30 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Отгонку растворителя, проводили путем выпаривания при атмосферном давлении.



а



б

Рис. 1. СЭМ-изображения порошков нанодисперсного алюминия: а – исходный порошок, б – с покрытием на основе перфторпеларгоновой кислоты.

Анализ изображений на примере исходного порошка нанодисперсного алюминия и порошка с покрытием на основе перфторпеларгоновой кислоты, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-3400N” (Япония), позволяет сделать вывод о постоянности исходных размеров и формы частиц порошка алюминия, однако не исключает образование общего покрытия для групп из нескольких частиц алюминия (рис. 1).

Таблица 1

Составы исследуемых композиций

Обозначение композиции	Вид алюминия	Вид покрытия	Количество покрытия от массы алюминия, масс. %	Средний размер частиц наполнителя
PDI	Без наполнителя	—	—	—
PDI-nAl	А-486	Без покрытия	—	130 нм
PDI-nAl-FA	А-486	Перфторпеларгоновая кислота	0,2	130 нм
PDI-nAl-FP	А-486	Политрифторхлорэтилен Ф-32Л	0,2	130 нм
PDI-mAl	АСД-8	Без покрытия	—	5 мкм
PDI-mAl-FA	АСД-8	Перфторпеларгоновая кислота	0,2	5 мкм
PDI-mAl-FP	АСД-8	Политрифторхлорэтилен Ф-32Л	0,2	5 мкм

Приготовление исследуемой полимерной композиции проводили в вакуумном смесителе периодического действия. Продолжительность перемешивания со скоростью вращения мешалки 100 об./мин составляла 20 мин при температуре 25 °С.

Реологические свойства композиций определяли на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Германия) с измерительным модулем “конус-плита” в режиме контролируемой скорости сдвига.

Результаты и обсуждения

Значения вязкости исследуемых композиций определяли при постоянной скорости сдвига в интервале 648 – 3000 с⁻¹. Температура измерений составляла 40 – 70 °С. Все композиции проявили ньютоновский характер течения. На рис. 2а, б представлены зависимости вязкости от температуры исследуемых композиций. Аппроксимация экспериментальных данных вязкости от температуры для последующего вычисления энергии активации

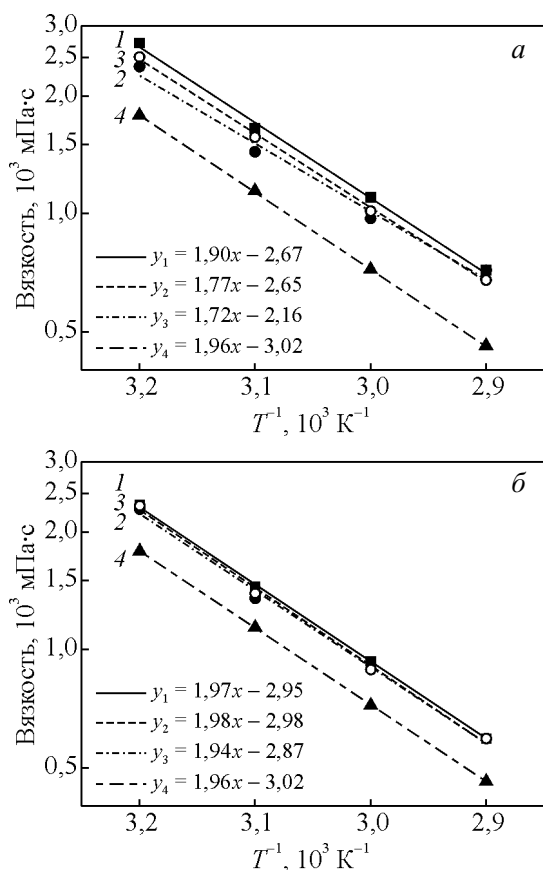


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от температуры для полимерных композиций с различным видом: а – нанодисперсного алюминия, б – микродисперсного алюминия.

вязкого течения проведена методом наименьших квадратов.

Изучение температурной зависимости вязкости полимерных наполненных композиций необходимо для понимания механизма процесса их течения.

Из рис. 2а, б видно, что введение микро- и нанодисперсного алюминия приводит к увеличению вязкости системы. Также необходимо отметить, что при всех исследуемых температурах размер частиц оказывает значительное влияние на величину вязкости. Так введение нанодисперсного алюминия приводит к увеличению вязкости системы в среднем в 1,2 – 1,5 раза, а алюминия АСД-8 — в 1,2 по сравнению с вязкостью олигомерной основы.

Полученные результаты можно объяснить, используя полуэмпирическое уравнение Муни [18], согласно которому вязкость суспензии возрастает с увеличением объемной концентрации частиц, а также зависит от их формы и способа укладки:

$$\eta = \eta_s \exp\left(\frac{k_e \phi}{1 - (\phi/\phi^*)}\right), \quad (1)$$

где η и η_s — вязкости наполненной и ненаполненной полимерной композиции, k_e — коэффициент формы частиц, ϕ — объемная доля частиц наполнителя в полимерной композиции, ϕ^* — объемная доля частиц наполнителя при их предельной упаковке. Эта величина имеет смысл предельно возможной максимальной степени заполнения объема частицами.

В случае микро- и нанодисперсных порошков алюминия значения ϕ^* будут различны. Расчет предельной упаковки частиц наполнителей проведен по формуле [19]:

$$\phi^* = \frac{1}{\frac{0,05}{\sqrt[3]{D}} + 1}, \quad (2)$$

где D — средний массовый диаметр частиц, м.

При вычислении предельной упаковки сделано допущение, что все частицы сферической формы, поэтому коэффициент формы частиц приняли $k_e = 2,5$.

С помощью формул (1) и (2) проведена оценка влияния предельной плотности упаковки алюминия на величину вязкости олигомерной композиции (табл. 2). Результаты расчетов (табл. 2) согласуются с экспериментальными данными (рис. 2).

Можно предположить, что в случае применения фторсодержащих покрытий на поверхности частиц алюминия произойдет изменение не только характера горения высокоэнергетических систем с данными наполнителями [12], но и всего спектра характеристик

Таблица 2

Оценка изменения вязкости композиции с учетом предельной упаковки алюминия

Вид алюминия	Средний размер частиц, мкм	φ^*	φ	η/η_0
A-486	0,13	0,098	0,055	1,4
АСД-8	5	0,25	0,055	1,2

φ^* — объемная доля частиц наполнителя при предельной упаковке, φ — объемная доля частиц наполнителя в полимерной композиции, η и η_0 — вязкости наполненной и ненаполненной полимерной композиции.

материала. В частности, ранее авторами установлено, что при содержании фторсодержащего покрытия 0,2 масс.% от нанодисперсного алюминия наблюдается уменьшение среднemasсового размера агломератов конденсированных продуктов сгорания в 12 раз в случае перфторпеларгоной кислоты и более, чем в 20 раз, при использовании политрифторхлорэтилена [20].

Исследования зависимости вязкости от температуры композиций с модифицированным алюминием в температурном интервале 40 – 70 °С показали, что наличие фторсодержащих покрытий оказывает влияние на вязкость в большей степени на наполненные олигомерные композиции, содержащие нанодисперсный алюминий.

При переработке наполненных композиций важное значение имеет энергия активации вязкого течения, определенная при постоянной скорости сдвига, которую определили по уравнению Аррениуса – Френкеля – Эйринга [21]:

$$\eta \sim \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (3)$$

где η — вязкость, Па·с; E — свободная энергия активации вязкого течения кДж/моль; R — газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К.

Рассчитанные значения энергии активации вязкого течения исследуемых композиций представлены в табл. 3.

Таблица 3

Энергия активации вязкого течения исследуемых композиций

Обозначение композиции	Энергия активации, кДж/моль
PDI	40,3
PDI-nAl	39,0
PDI-nAl-FA	35,3
PDI-nAl-FP	38,4
PDI-mAl	40,5
PDI-mAl-FA	39,9
PDI-mAl-FP	40,7

Как видно из табл. 3 величина энергии активации вязкого течения для олимерной основы и композиций, наполненных микродисперсным алюминием АСД-8 находится примерно на уровне 40 кДж/моль. В то же время несколько большее влияние фторсодержащих покрытий на снижение вязкости композиций, наполненных нанодисперсным алюминием, согласуется со снижением величины их энергии активации.

Выводы

Исследовано реологическое течение олигодиеуретановой композиции, наполненной микро- и нанодисперсным алюминием с различным видом фторсодержащих покрытий в диапазоне температур 40 – 70 °С. Установлено, что фторсодержащие соединения на поверхности нанодисперсного порошка алюминия приводят к снижению вязкости композиции на 15 – 20 %, что способствует улучшению технологических свойств композиции. В случае микродисперсного алюминия применение фторсодержащих покрытий не приводит к заметным изменениям свойств.

Показано влияние предельной плотности упаковки порошков алюминия на вязкость олигодиеуретановой наполненной композиции с использованием полуэмпирического уравнения Муни.

Определены значения энергии активации вязкого течения исследуемых композиций. Установлено, что наименьшей энергией активации вязкого течения облают композиции, содержащие нанодисперсный алюминий покрытый фторсодержащими соединениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-96030-р-урал-а), проекта УрО РАН 12-П-23-2011.

Литература

- Brooks K.P., Beckstead M.W. Dynamics of aluminum combustion. Journal of Propulsion and Power, 1995, v. 11, no. 4, p. 769 – 780.
- Фролов Ю.В., Пивкина А.Н., Иванов Д.А. и др. Структура частиц и параметры горения составов с наноалюминием. Химическая физика, 2008, т. 27, № 6, с. 54 – 61.
- Сакович Г.В., Архипов В.А., Ворожцов А.Б., Бондарчук С.С., Певченко Б.В. Исследование процессов горения ВЭМ с нанопорошками алюминия. Российские нанотехнологии, 2009, т. 5, № 1 – 2, с. 89 – 101.

4. Бабук В.А., Салимуллин Р.М. Наночастицы как компонент высокоэнергетических конденсированных систем. Сб. тр. Шестой Всерос. конф. “Внутрикамерные процессы и горение в установках на твёрдом топливе и в ствольных системах” (ICOC-2008). Ижевск: ИПМ УрО РАН, 2008, с. 153 – 164.
5. Русанов А.И. Нанотермодинамика: химический подход. Российский химический журнал, 2006, т. 50, № 2, с. 145 – 151.
6. Бабук В.А., Зеликов А.Д., Салимуллин Р.М. Проблемы взаимодействия наночастиц с окружающей средой. Подходы к решению и результаты анализа. Химическая физика и мезоскопия, 2010, т. 12, № 2, с. 224 – 231.
7. Kwon Y., Gromov A.A., Ilyin A.P., Rim G.H. Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires. Applied Surface Science, 2003, v. 211, p. 57 – 67.
8. Kwon Y., Gromov A.A., Strokova J.I. Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin. Applied Surface Science, 2007, v. 253, p. 5558 – 5564.
9. Gromov A., Ilyin A. Characterization of aluminum powders: II. Aluminum nanopowders passivated by non-inert coatings. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2006, v. 31, no. 5, p. 401 – 409
10. Sossi A., Duranti E., Paravan C., DeLuca L.T., Vorozhtsov A.B., Gromov A.A., Lerner M.I., Rodkevich N.G., Savin N. Coated nano-sized aluminum powders: physical analyses and performance tests in hybrid propulsion. In: Proceedings of 4th EUCASS (European Conference for Aerospace Sciences), 2011, Saint Petersburg 4 – 8 July 2011, Russia, с. 1 – 11.
11. Громов А.А., Строкова Ю.И., Дитц А.А. Пассивирующие покрытия на частицах электровзрывных нанопорошков алюминия (обзор). Химическая физика наноматериалов, 2010, т. 29, № 2, с. 77 – 91.
12. Лебедева Е.А., Тутубалина И.Л., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н., Астафьева С.А., Бекетов И.В. Агломерация конденсированной фазы энергетических конденсированных систем, содержащих модифицированный алюминий. Физика горения и взрыва, 2012, № 6, с. 41 – 46.
13. Muthiah R.M., Krishnamurthy V.N., Gupta B.R. Rheology of HTPB propellant. I. Effect of solid loading oxidizer particle size, and aluminum content. Journal of Applied Polymer Science, 1992, v. 44, p. 2043 – 2052.
14. Muthiah R.M., Krishnamurthy V.N., Gupta B.R. Rheology of HTPB propellant: Development of generalized correlation and evaluation of pot life. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1996, v. 21, p. 186 – 192.
15. Yan Z.X., Deng J., Luo Z.M. A comparison study of the agglomeration mechanism of nano- and micrometer aluminum particles. Materials characterization, 2010, v. 61, p. 198 – 205.
16. Teipel U. (ed.) Energetic Materials. Particle Processing and Characterization. Wiley-VCH, Weinheim, 2004, p. 643.
17. Вальцифер И.В., Стрельников В.Н., Вальцифер В.А., Лебедева Е.А., Астафьева С.А. Исследование процессов структурообразования поверхностно модифицированных частиц технического углерода оксидами металлов в олигодивинилизопрене. Журнал прикладной химии, 2013, т. 86, № 5, с. 825 – 829.
18. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб: Профессия, 2007, 560 с.
19. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Основы технологии переработки пластмасс. Под ред. В.Н. Кулезнева и В.К. Гусева. М.: Химия, 2004, 600 с.
20. Тутубалина И.Л., Лебедева Е.А., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н., Бекетов И.В. Модификация наноразмерного алюминия фторсодержащими реагентами как способ снижения агломерации конденсированных продуктов сгорания ЭКС. Тез. докл. VI Всероссийской конференции “Энергетические конденсированные системы”. Черноголовка 14 – 17 ноября 2012, Черноголовка – Дзержинский, ИПХФ РАН, 2012, с. 94 – 95.
21. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, 440 с.

Статья поступила в редакцию 29.08.2013 г.

Лебедева Елена Анатольевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (г. Пермь), кандидат технических наук, младший научный сотрудник, специалист в области агломерации продуктов сгорания и технологии высокоэнергетических материалов. E-mail: itch.elena@mail.ru.

Ухин Константин Олегович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (г. Пермь), аспирант, специализируется в области технической химии и технологии высокоэнергетических конденсированных систем. E-mail: ukhin_k@mail.ru.

Астафьева Светлана Асылхановна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (г. Пермь), кандидат технических наук, заведующий лабораторией, специалист в области разработки экспериментально-теоретических подходов к созданию высокоэнергетических конденсированных систем на основе новых классов соединений, ультра- и нанодисперсных каталитически активных систем модифицированных металлов и сплавов металлов; изучение наиболее общих закономерностей формирования адгезионных связей в полимер-полимерных системах. E-mail: svetlana-astafeva@yandex.ru.

Вальцифер Виктор Александрович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (г. Пермь), доктор технических наук, заместитель директора по научным вопросам, специалист в области создания теоретических и экспериментальных основ формирования пространственной структуры наночастиц дисперсных компонентов в полимерных материалах. E-mail: valtsiferv@mail.ru.

Стрельников Владимир Николаевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (г. Пермь), доктор технических наук, директор, специалист в области создания материалов специального назначения, работающих в экстремальных условиях. E-mail: itch-uro-ran@yandex.ru.