

УДК 678.01:536.21

**О.І. Буря**, канд. техн. наук**О.Ю. Кузнецова**, аспірантка

Дніпропетровський державний аграрний університет, м. Дніпропетровськ, Україна

**І.В. Тихонов**, канд. техн. наук

ТОВ НВП «Термотекс», м. Митищі, Росія

**О.О. Колбасін**, канд. техн. наук**Т.О. Пеліна**, студентка

Дніпропетровський державний аграрний університет, м. Дніпропетровськ, Україна

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОСТІЙКОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ФЕНІЛОНУ ТА ГІБРИДНОГО НАПОВНЮВАЧА

*Досліджено вплив вмісту гібридного наповнювача (волокно Русар-С, фулеренова чернь) на термостійкість композитів на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 із застосуванням математичного моделювання. Знайдено оптимальний склад композиції (Русар-С – 11-15, фулеренова чернь – 1,2-1,6, фенілон С-2 – 83,4-87,8 мас.%), що забезпечує її перевагу над базовим полімером за даним параметром на 25 %.*

### Вступ

Створення полімерних композитів стало об'єктом особливої уваги в останні тридцять років, так як застосування полімерних матеріалів дозволяє вирішувати багато проблем, пов'язаних зі створенням нової техніки, зниженням матеріалоємності і ваги машин, приладів, механізмів, підвищенням їх надійності і довговічності. При цьому особливо важливо розробити композитні матеріали (КМ), що здатні працювати в екстремальних температурних умовах [1].

Одним з найбільш перспективних напрямків у розвитку полімерних композиційних матеріалів є створення гібридних композитів – матеріалів, що включають три й більше компонентів. Ці матеріали дозволяють вирішувати ряд проблем, які не можуть бути усунені використанням моноармованих композитів. Тому для регулювання властивостей КМ та їх анізотропії по всьому об'єму і в різних зонах деталі, а також для оптимізації конструкції виробу доцільно використовувати принцип поліармування (гібридизації), поєднуючи в матеріалі волокна різної природи, волокна з фольгами, стрічками і дисперсними частинками [2; 3].

Враховуючи вищевикладене, мета роботи полягала в розробці, дослідженні термостійкості і визначенні оптимального складу нових полімерних композиційних матеріалів на основі термостійкого ароматичного поліаміду фенілон С-2 (ФС-2).

### Об'єкти і методи дослідження

Фенілон С-2 (ТУ 6-05-226-72) – лінійний гетероциклічний кополімер, що містить в основному ланцюгу макромолекули амідну групу  $-HNCO-$ , з'єднану по обидва боки фенільними фрагментами, одержують емульсійною поліконденсацією [4] м-фенілендіаміну із сумішшю дихлорангідридів ізофталевої і терефталевої кислот, взятих у молярному співвідношенні 3:2.

Для покращання характеристик у даний полімер був введений гібридний наповнювач, а саме волокно Русар-С (ТУ 2272-001-18059169-99), що є відрізками арамідних ниток завдовжки 5 мм і фулеренова чернь (ФЧ) – фулеренова сажа, нерозчинний чорний порошок, що залишається після вилучення суміші фулеренів неполярними органічними розчинниками, насипна густина  $0,5 \text{ г/см}^3$ , вміст фулеренів не більше 0,1 %.

Методика отримання композитів полягала в змішуванні компонентів прескомпозиції в обертальному електромагнітному полі, з подальшою переробкою приготовленої таким чином суміші у виробі методом компресійного пресування при температурі 598 К і тиску 40 МПа.

При дослідженні термостійкості застосовували метод термогравіметричного (ТГ) аналізу з використанням дериватографа Q-1500Д системи Ф.Паулік, Й.Паулік і Л.Ердей фірми МОМ (Угорщина). Дослідження проводили в спеціальних керамічних тиглях на повітрі в інтервалі температур 298-1073 К. Швидкість підйому температури – 10 град/хв, як еталонну речовину використовували  $Al_2O_3$ , наважка речовини – 100 мг.

### Результати й обговорення

При дослідженні органопластиків задача оптимізації складу гібридного наповнювача вирішувалась шляхом постановки активного експерименту, а саме з використанням ортогонального плану 2-го ступеня  $3^2$  [5].

У таблиці 1 наведені основні рівні зміни вмісту двох компонентів при вивченні впливу ФЧ і волокна Русар-С на термостійкість органопластиків.

Таблиця 1

*Рівні перемінних в умовному і натуральному масштабах*

Компоненти	Фактор	Середній рівень, мас.%	Крок варіювання, мас.%	Значення рівнів перемінних (мас.%), що відповідають умовним одиницям		
				-1	0	+1
Фулеренова чернь	$x_1$	1,5	1,0	0,5	1,5	2,5
Русар-С	$x_2$	11	4	7	11	15

Згідно з прийнятим планом повного факторного експерименту усього було проведено 9 дослідів ( $N=9$ ) (див. табл. 2), кожний з яких повторювали тричі ( $k=3$ ) у випадковому порядку для виключення систематичних помилок.

Математичну модель залежностей  $y = f(x_1, x_2)$ , що розглядаються, передбачалось шукати у вигляді рівняння регресії:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2,$$

де  $y$  – величина, що досліджується,  $x_i$  – концентрації наповнювачів,  $b_i$  та  $b_{ij}$  – коефіцієнти регресії.

Таблиця 2

*Схема планування експерименту по вивченню впливу вмісту фулеренової черні та волокна Русар-С на властивості органопластика*

Номер досліджу	Шифр композиту	Дозування компонентів			
		Умовних одиниць		мас. %	
		$x_1$	$x_2$	фулеренова чернь	Русар-С
1	0,5-7	-1	-1	0,5	7
2	2,5-7	+1	-1	2,5	7
3	0,5-15	-1	+1	0,5	15
4	2,5-15	+1	+1	2,5	15
5	1,5-11	0	0	1,5	11
6	2,5-11	+1	0	2,5	11
7	0,5-11	-1	0	0,5	11
8	1,5-15	0	+1	1,5	15
9	1,5-7	0	-1	1,5	7

Для розрахунку коефіцієнтів регресії використовували схему, представлену у таблиці 3, розрахунки проводили на комп'ютері з використанням електронних таблиць пакету OpenOffice.

Таблиця 3

Схема розрахунку коефіцієнтів регресії

Шифр суміші	Матриця для розрахунку коефіцієнтів рівняння						y	x <sub>0</sub> y	x <sub>1</sub> y	x <sub>2</sub> y	(x' <sub>1</sub> ) <sup>2</sup> y	(x' <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> y	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub> y
	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	(x' <sub>1</sub> ) <sup>2</sup>	(x' <sub>1</sub> ) <sup>2</sup>	x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>							
0,5-7	1	-1	-1	0,33	0,33	1							
2,5-7	1	1	-1	0,33	0,33	-1							
0,5-15	1	-1	1	0,33	0,33	-1							
2,5-15	1	1	1	0,33	0,33	1							
1,5-11	1	0	0	-0,67	-0,67	0							
2,5-11	1	1	0	0,33	-0,67	0							
0,5-11	1	-1	0	0,33	-0,67	0							
1,5-15	1	0	1	-0,67	0,33	0							
1,5-7	1	0	-1	-0,67	0,33	0							
Σx' <sub>i</sub> <sup>2</sup>	9	6	6	2	2	4	Σ	Σ <sub>10</sub>	Σ <sub>11</sub>	Σ <sub>12</sub>	Σ <sub>13</sub>	Σ <sub>14</sub>	Σ <sub>15</sub>

У наведеній схемі x'<sub>i</sub> – скориговані значення рівнів факторів відповідно до вимог ортогональності плану [5], які обчислюються за формулою

$$(x'_i)^2 = (x_i)^2 - \frac{\Sigma x_i^2}{N}.$$

Коефіцієнти регресії знаходили за формулами

$$b_0 = \frac{\Sigma x_0 R}{9} - 0,67; \quad b_{11} - 0,67 \quad b_{22} \quad b_1 = \frac{\Sigma x_1 R}{6}; \quad b_2 = \frac{\Sigma x_2 R}{6}; \quad b_{11} = \frac{\Sigma (x'_1)^2 R}{2};$$

$$b_{22} = \frac{\Sigma (x'_2)^2 R}{2}; \quad b_{12} = \frac{\Sigma x_1 x_2 R}{4}.$$

На основі отриманих експериментальних даних розраховували середні значення функції відгуку  $\bar{y}_j = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k y_{ji}$ , де (j=1,2,...,N) та дисперсії паралельних дослідів

$s_j^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (y_{ji} - \bar{y}_j)^2$ . Перевірку однорідності отриманих дисперсій проводили за критерієм Кохрена (G):

$$G_p = \frac{\max s_j^2}{\sum_{j=1}^N s_j^2}.$$

Розрахункові значення порівнювали з табличними для ступеня свободи f<sub>1</sub> = k-1 і N = 9 для довірчого рівня P=0,95.

Дисперсію відтворення експерименту, з якою пов'язано число ступенів свободи f<sub>2</sub>=N(k-1), знаходили згідно з формулою:  $s_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N s_j^2$ .

Отримані рівняння перевіряли на адекватність. Для цього оцінювали відхилення значень параметру оптимізації  $\hat{y}_j$ , розраховані за рівняннями від експериментальних  $\bar{y}_j$  для кожного із дослідів експерименту, що дозволило визначити дисперсію адекватності для рівного числа паралельних дослідів за формулою:

$$s_{ad}^2 = \frac{k}{N-B} \sum_{j=1}^N (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2,$$

де  $B$  – число коефіцієнтів рівняння. З нею також пов'язане число ступенів свободи  $f_{ад} = N - B$ .

Адекватність рівнянь оцінювали за допомогою критерію Фішера ( $F$ ):

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2}.$$

Математична модель вважалася адекватною, якщо значення  $F$  було менше ніж табличне, яке шукали для 95 % довірчого рівня.

За основні характеристики термостійкості органопластиків приймали температури, при яких КМ втрачає 5 ( $T_5$ ), 10 ( $T_{10}$ ) та 20 ( $T_{20}$ ) % вихідної маси, які при статистичній обробці результатів досліджень були обрані функціями відгуку (параметрами оптимізації). Результати представлені в таблиці 4.

Таблиця 4

*Результати термічних випробувань органопластиків і розрахункові значення параметрів оптимізації*

Шифр суміші	$T_5$ , К		Похибка, %	$T_{10}$ , К		Похибка, %	$T_{20}$ , К		Похибка, %
	$\bar{y}_j$	$\hat{y}_j$		$\bar{y}_j$	$\hat{y}_j$		$\bar{y}_j$	$\hat{y}_j$	
0,5-7	617	608	1,4	668	659	1,4	745	734	1,4
2,5-7	625	618	1,1	672	665	1,1	751	741	1,4
0,5-15	658	651	1,0	706	699	1,1	766	760	0,8
2,5-15	636	631	0,8	682	676	0,9	752	746	0,8
1,5-11	650	661	1,6	686	696	1,5	764	777	1,7
2,5-11	631	633	0,4	670	674	0,5	747	752	0,7
0,5-11	632	639	1,0	675	682	1,0	751	756	0,7
1,5-15	663	665	0,4	702	706	0,5	775	776	0,1
1,5-7	631	637	1,0	673	680	1,0	751	761	1,3

Примітка:  $T_5, T_{10}, T_{20}$  фенілону С-2 складають 533, 642 і 695К відповідно.

Обчислення коефіцієнтів регресії привело до таких рівнянь (в умовних одиницях):

$$T_5 = 660,5 - 2,69x_1 + 14,02x_2 - 7,75x_1x_2 - 24,4x_1^2 - 9,07x_2^2,$$

$$T_{10} = 696,49 - 4,38x_1 + 12,72x_2 - 7,17x_1x_2 - 18,56x_1^2 - 3,39x_2^2,$$

$$T_{20} = 776,77 - 1,89x_1 + 7,5x_2 - 5,17x_1x_2 - 23x_1^2 - 8,5x_2^2.$$

Отримані рівняння перевіряли на адекватність і, як видно із таблиці 5, при рівні значимості 0,05 усі рівняння, що розглядаються, є адекватними. Математичні моделі для наочності і подальшого аналізу були представлені графічно у вигляді поверхонь відгуку, які також були спроектовані на площину у вигляді сукупності ліній рівних значень параметрів оптимізації (рис. 1).

Таблиця 5

*Результати статистичного аналізу математичних моделей*

Параметр оптимізації	$G_p$	$G_m$	$s_y^2$	$s_{ad}^2$	$F_p$	$F_m$
$T_5$	0,199	0,478	102,72	300,42	2,92	3,16
$T_{10}$	0,156	0,478	126,19	348,48	2,76	3,16
$T_{20}$	0,326	0,478	162,37	437,88	2,70	3,16

З даних, представлених на рис. 1, випливає, що термостійкість збільшується з ростом вмісту волокна Русар-С у всьому дослідженому діапазоні від 7 до 15 мас.%. Що

стосується фулеренової черні, то тут концентраційні криві проходять через максимум при її вмісті 1,5 мас. %.

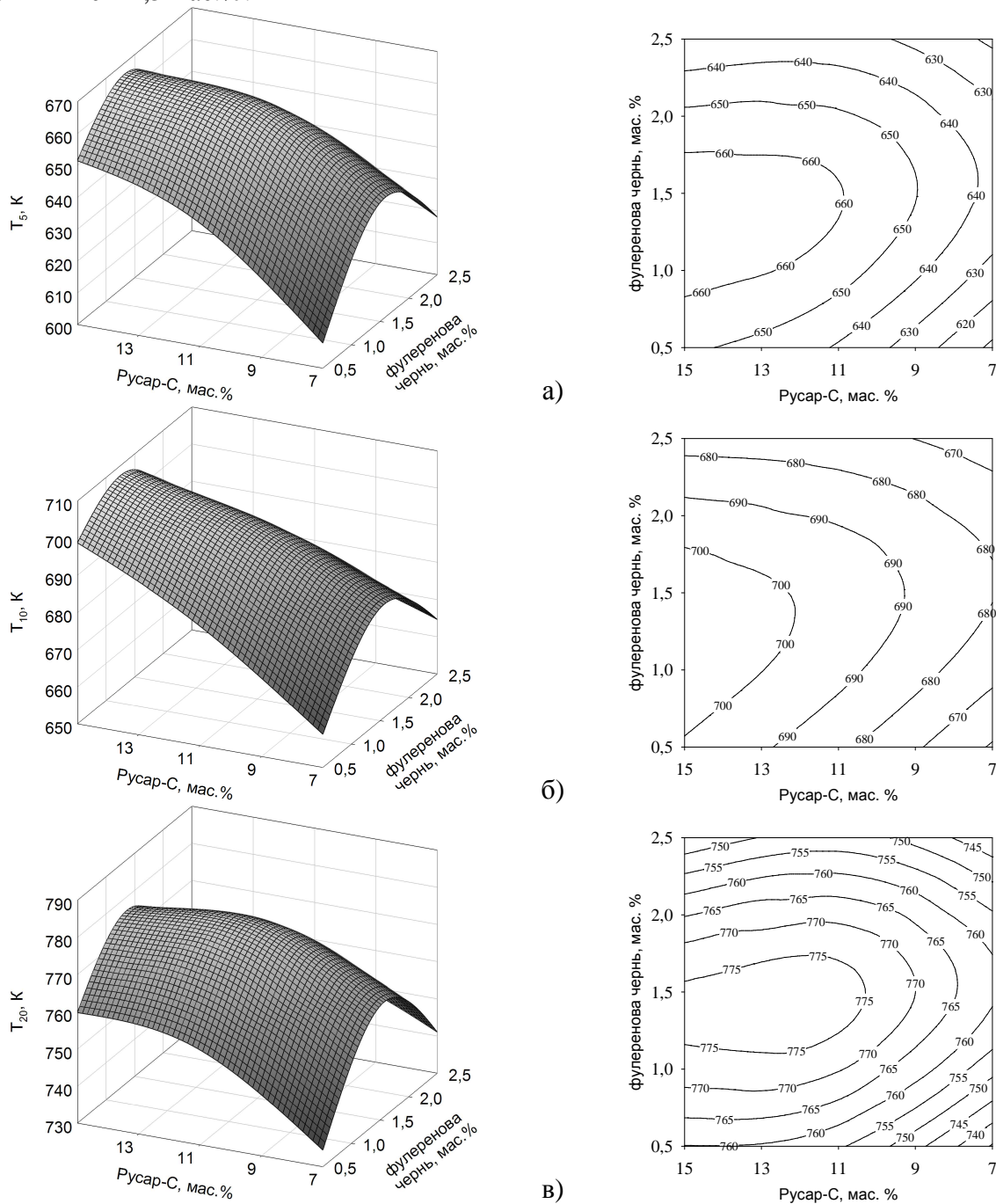


Рис.1. Зміна температури втрати маси органопластиків в кількості 5 (а), 10 (б) та 20 мас. % (в) від вмісту Русару-С та фулеренової черні

У цілому ж найвищі значення термостійкості спостерігаються при наступному складі органопластика, мас. %: фулеренова чернь – 1,2-1,6; Русар-С – 11-15; фенілон С-2 – 83,4-87,8.

Тому в ході подальших досліджень було проаналізовано характер залежності “втрата маси-температура” саме для цього органопластика у порівнянні з вихідним полімером та композитами, що містять одну із складових гібридного наповнювача (ФЧ, Русар-С).

Контури кривих ТГ аналізу представлені на рис.2, з якого можна бачити, що для всіх матеріалів вони є аналогічними.

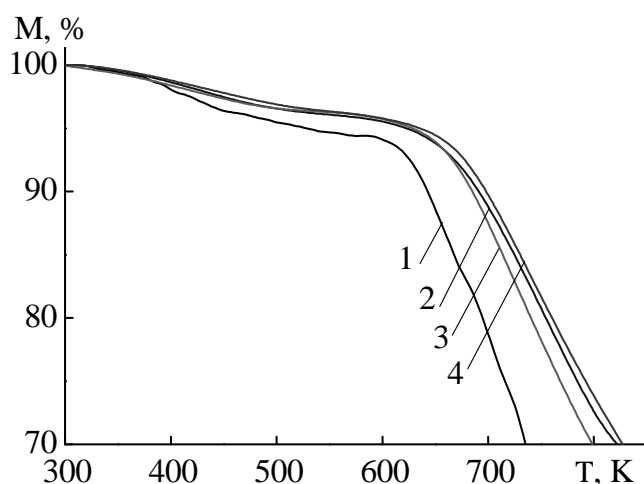


Рис.2. ТГ- криві фенілолу С-2( 1) і КМ на його основі, що містять, мас. %: фулеренової черні – 1,5 (2); волокна Русар-С – 11 (3); фулеренової черні – 1,5 і волокна Русар-С – 11 (4)

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 праці учених [6, 7], можна стверджувати про наявність сформованого стереотипу опису твердофазних процесів з вибором в якості критерію оцінки хіміко-технологічного процесу ступеня перетворення  $\alpha$ , що визначається за формулою [6]:

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

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 [7]:

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

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

Залежність  $k$  від температури описується загальновідомим рівнянням Ареніуса [6]:

$$k = Z e^{-E_{акт.}/RT}, \quad (2)$$

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

З урахуванням залежності (13) рівняння (12) 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 [7] з використанням інтегральних кінетичних рівнянь, що допускає розгляд неізотермічної реакції в нескінченно малому інтервалі часу як ізотермічної. Після інтегрування і логарифмування залежність (4) набуває вигляду:

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

де  $k'(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ ;  $k'(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1}$  при  $n \neq 1$ ;  $k'(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ ; при  $n=1$ , де  $n$  – поряд-

док реакції.

На першому етапі в температурному діапазоні 300-423 К спостерігається поступове зменшення маси (0,4-2,2 %) за рахунок видалення вологи. Потім у тривалому температурному діапазоні ( $\approx 300$  К) маса зразків залишається майже незмінною, після чого починається її інтенсивне зменшення.

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 [6].

Як відомо, труднощі, що виникають під час оцінки кінетичних параметрів процесів термічного розкладу твердих

Якщо припустити, що залежність  $[lgk'(\alpha)] - [1/T]$  лінійна [7], то в цьому випадку її можна використовувати для визначення механізму гетерогенної реакції. Ця залежність, розрахована безпосередньо за експериментальними величинами  $\alpha$  і  $T$ , буде лінійною тільки для такої функції  $k'(\alpha)$ , що відповідає найбільш імовірному процесу, що контролює дійсну швидкість реакції [8].

Визначення можливого механізму і розрахунок кінетичних параметрів процесу термодеструкції досліджуваних речовин здійснювали з використанням інтегральних кінетичних рівнянь різних механізмів гетерогенних процесів (табл. 6).

Таблиця 6

*Кінетичні рівняння різних механізмів гетерогенних процесів [6]*

Кінетичне рівняння	Процес, що визначає швидкість реакції	Математична модель
$k\tau = \alpha$	Зародкоутворення за ступеневим законом n=1	(4)
$k\tau = 2\alpha^{1/2}$	Зародкоутворення за ступеневим 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)
$k\tau = 1/2 \alpha^2$	Одновимірна 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)

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

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

$$S = \sqrt{\frac{(\alpha_e - \alpha_p)^2}{m}},$$

де  $\alpha_e, \alpha_p$  – експериментальні і розрахункові значення ступеня перетворення;  $m$  – кількість експериментальних даних;  $T$  – температура;  $E_{акт.}$  – енергія активації;  $Z$  – передекспоненціальний множник.

Результати розрахунку вихідних параметрів термодеструкції досліджуваних речовин: коефіцієнта кореляції ( $r$ ), мінімуму функції ( $S$ ), енергії активації ( $E_{акт.}$ ), передекспоненціального множника ( $Z$ ), розраховані за програмою, розробленою для IBM, приведені в таблиці 7.

Аналіз термодеструкції вихідного фенілону С-2 показав, що найбільш близькі до одиниці значення коефіцієнта кореляції одержано за рівняннями (7), (8), (12-15). Крім того, як допоміжний критерій вибору оптимальних кінетичних моделей використовува-

ли мінімальні значення  $S$ . Таким чином, найбільш адекватно процес термодеструкції композитів описують математичні моделі (12-15), які зображують одно-, дво- і тривимірну дифузію частинок у полімерній матриці – частинки дифундують до шару золи, яка накопичується по мірі згоряння фенілону.

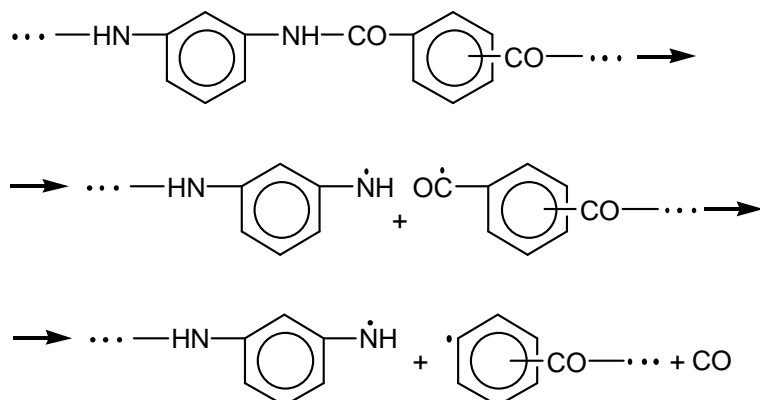
Таблиця 7

*Результати розрахунків кінетичних параметрів термодеструкції фенілону С-2 та органопластиків на його основі*

Математична модель процесу	$r$	$S$	$E_{акт.}$ кДж/моль	$lg Z$
ФС-2				
(7)	0,810	$0,72 \cdot 10^{-1}$	17,55	-2,64
(8)	0,812	$0,74 \cdot 10^{-1}$	19,33	-2,51
(12)	0,925	$0,65 \cdot 10^{-1}$	54,36	-1,29
(13)	0,924	$1,05 \cdot 10^{-1}$	57,49	-1,03
(14)	0,921	$1,78 \cdot 10^{-1}$	60,95	-1,23
(15)	0,923	$1,61 \cdot 10^{-1}$	58,64	-1,42
ФС-2+1,5 мас. % фулеренової черні				
(7)	0,786	$0,34 \cdot 10^{-1}$	10,24	-3,03
(8)	0,815	$0,35 \cdot 10^{-1}$	11,69	-2,92
(12)	0,918	$0,38 \cdot 10^{-1}$	40,86	-2,00
(13)	0,925	$0,75 \cdot 10^{-1}$	43,49	-1,79
(14)	0,931	0,17	46,33	-2,03
(15)	0,927	0,16	44,44	-2,18
ФС-2+11 мас. % Русар-С				
(7)	0,563	$0,28 \cdot 10^{-1}$	4,78	-3,47
(8)	0,625	$0,28 \cdot 10^{-1}$	5,83	-3,38
(12)	0,903	$0,29 \cdot 10^{-1}$	31,40	-2,75
(13)	0,909	$0,65 \cdot 10^{-1}$	33,34	-2,58
(14)	0,915	0,15	35,40	-2,89
(15)	0,911	0,14	34,03	-3,00
ФС-2+0,5 мас. % фулеренової черні та 11 мас. % Русар-С				
(7)	0,762	$0,57 \cdot 10^{-1}$	12,87	-2,91
(8)	0,775	$0,59 \cdot 10^{-1}$	14,50	-2,78
(12)	0,916	$0,51 \cdot 10^{-1}$	45,52	-1,79
(13)	0,917	$0,90 \cdot 10^{-1}$	48,42	-1,55
(14)	0,917	0,17	51,59	-1,77
(15)	0,917	0,16	49,48	-1,94

Таким чином, із одержаних результатів видно, що певна доля реакцій термодеструкції відбувається за радикально-ланцюговим механізмом [7], який включає такі стадії: I – ініціація; II – розвиток ланцюга; III – передача ланцюга; IV – обрив ланцюга. Як відомо, при термічній деструкції полімерів, що містять у ланцюзі ароматичні ядра, основною є стадія ініціації ланцюга. Це підтвердилося і в результаті розрахунку, оскільки кінетичне рівняння (8) описує процес випадкового зародкоутворення: фенілон зазнає мономолекулярних перетворень, у результаті яких з валентно-насичених молекул утворюються радикали, що мають порівняно малу реакційну здатність. Враховуючи те, що при термолізі фенілону в першу чергу розщеплюванню піддаються найслабкіші Ph-N і C-N зв'язки [4], можна припустити, що модель (8) описує нижчеприведений гомолітичний процес з утворенням вільних радикалів:





Адекватно відображає процес і математична модель реакцій на межі розділу фаз (7). Очевидно, тут відбувається розвиток ланцюга в результаті гетерогенної реакції на межі полімер - газоподібні продукти термолізу ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  та ін.).

Що стосується термодеструкції композитів, то доля реакцій, які перебігають за механізмами (7), (8), (14), (15), зменшується, причому особливо суттєво в органічному полімері, що містить волокно Русар-С. У цьому випадку переважають процеси, що відбуваються за механізмом одно- і двовимірної дифузії.

### Висновки

У результаті застосування статистичних методів постановки активного експерименту з використанням ортогонального плану 2-го ступеня отримані математичні моделі, що адекватно описують залежність термостійкості від складу композиції. При дослідженні поведінки відгуку, отриманих розрахунковим шляхом, встановлено оптимальний склад композиції, що забезпечує її перевагу над базовим полімером по термостійкості на 25 %.

Проаналізовано результати розрахунків кінетичних параметрів термодеструкції, визначено, що основна доля реакцій деструкції полімерних композитів відбувається за механізмом одно- і двовимірної дифузії.

### Список використаних джерел

1. Ениколопан Н. С. Композиционные материалы – материалы будущего / Н. С. Ениколопан // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. – 1978. – № 3. – С. 243-244.
2. Заболоцкий А. А. Полиармированные (гибридные) композиционные материалы / А. А. Заболоцкий, В. Я. Варшавский // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Композиционные материалы. Том 2. – М., 1984. – 104 с.
3. Кузнецов В. А. Гибридные композиционные материалы на основе химических волокон и нитей с органической матрицей / В. А. Кузнецов // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1986. – Вып. 21. – С. 199-249.
4. Соколов Л. Б. Термостойкие ароматические полиамиды / Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. Д. Савинов, В. К. Беляков – М.: Химия, 1975. – 256 с.
5. Планирование эксперимента и применение вычислительной техники в процессе синтеза резины / под ред. В. Ф. Евстратова и А. Г. Шварца. – М.: Химия, 1970. – 255 с.
6. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: пер. с англ. / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
7. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / В. В. Коршак – М.: Изд-во «Наука», 1970. – С. 390.
8. 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.

Робота виконана за підтримки ДФФД України, договір № Ф40/149-2011