

Г.О. Сіренко, Н.І. Луцишин

Вплив наночастинок загущувача пластичного мастила на взаємодію з перхлоратом амонію

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: nli@optima.com.ua*

Досліджений розклад наночастинок твердого перхлорату амонію, який проходить ступінчасто, при зміні температури продукти розкладу змінюються. При внесенні перфторполієфірів з наночастиноками модифікованих аеросилів до перхлорату амонію його розпад сповільнюється, при цьому збільшується робоча температура окисника і зменшується виділення кількості тепла.

Ключові слова: наночастинок, перхлорат амонію, перфторполієфіри, аеросили, органоаеросили.

Стаття постуила до редакції 07.06.2004; прийнята до друку 30.08.2004.

I. Вступ

Сучасні мастильні матеріали повинні забезпечувати тривалий ресурс роботи різних вузлів тертя в широкому діапазоні температур, навантажень і швидкостей. Вибір компонентів і особливості технології отримання пластичних мастил суттєво залежать від призначення мастила, умов їх експлуатації. Дослідження [1,2] показали, що для забезпечення тривалої роботи вузлів тертя одним із важливих показників є швидкість витрати мастил в процесі роботи. Пластичні мастила, як правило, витрачаються набагато менше в процесі тертя, ніж рідкі і тому більш ширше застосовуються в різних галузях техніки [1,2].

Пластичні мастила складаються з дисперсійного середовища – базової оливи – і загущувача, який утворює структурну сітку і утримує дисперсійне середовище всередині, утворюючи колоїдну систему. У наших дослідженнях в якості дисперсійного середовища використали лінійні перфторполієфіри (ПФПЕ), які мають високі триботехнічні характеристики, а в якості загущувача наночастинок модифікованих і немодифікованих аеросилів. Добре розвинута поверхня аеросилу покрита шаром структурних гідроксильних груп, які мають високу адсорбційну здатність. Високодисперсні речовини SiO₂ здатні до реакцій конденсації з гідроксилами поверхні, забезпечуючи одержання нових органоаеросилів з регульованими властивостями поверхні [3-7].

Стійкість мастильних рідин та пластичних мастил на їх основі до окислювачів досліджуються відносно кисню, хлору та інших хімічно-активних

газів [8], наприклад дослідженнями [9] було виявлено поведінку розгалужених перфторполієфірів різної в'язкості в рідкому кисні при високому тиску і температурі. Авторами [9] була визначена залежність стабільності ПФПЕ по відношенню до кисню від молекулярної маси і знайдено максимально допустиме значення тиску кисню, яке складає 9,1 кПа при 523 К. Також виявлені пластичні композиції, які досліджувались відносно рідких окисників, зокрема фірмою “Du Pont de Nemours” запатентовані мастила на основі ПФПЕ різної будови з температурою застигання нижче 283 К (250 і 239 К), загущених фторованими кополімерами етилену і пропілену (ФЕП) [10]. Мастила, що стійкі до кисню при випробуваннях за ASTM D 942 (падіння тиску кисню за 600 год. при 372 К не спостерігається), витримують удар рідкого O₂ і N₂O₂ при випробуваннях за методом USAF Spec Bull, 527. Мастило на основі ПФПЕ, що було загущене тефлоном (ПТФЕ) [11], відрізняють достатньо висока механічна і хімічна стабільність, а також висока інертність до газу кисню при температурі 366 К і тиску 52,7 МПа в умовах ударних навантажень. Для пластичних мастил, загущених ПТФЕ чи ФЕП, характерні інертність до сильних окислювачів таких як фтор, хлор, кисень, а також до дії кислот, лугів, розчинників [12]. В той же час стійкість мастильних рідин і механізм їх взаємодії з твердими окислювачами зовсім не вивчений, особливо взаємного впливу лінійних ПФПЕ чи пластичних мастил на їх основі, загущених модифікованими і немодифікованими наночастинок SiO₂, до твердих частинок перхлорату амонію (ПХА).

II. Методика експерименту і результати

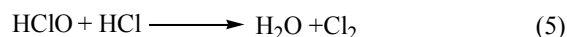
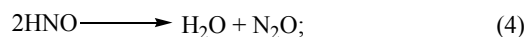
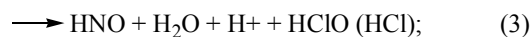
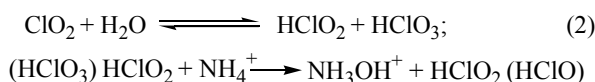
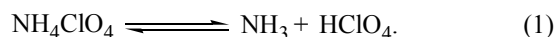
Термографічним методом досліджували ПХА (розмір частинок 25-50 мкм), лінійний перфторполієфір марки ПЕФ-240 (температура кипіння цієї фракції вище 513 К при тиску 1 мм. рт. ст., кінематична в'язкість при 293 К становить 400-700 сСт зі ступенем полімеризації ~20-60) та суміші ПХА та ПФПЕ або пластичні мастила на їх основі (у співвідношенні 70:30), загущених наночастинками аеросилу А-300 з питомою поверхнею 300 м²/г та органоаеросилів: бутасил Б-1 – аеросил А-300, модифікований бутиловим спиртом; АЕА – аміноетоксіяеросил – аеросил А-380, модифікований моноетаноламіном; К-7-30 – аеросил А-300, модифікований диметилдихлорсиланом з добавкою 0,5-3% окису алюмінію; АМ-1 – аеросил А-300, модифікований диметилдихлорсиланом; АМ-2 – аеросил А-380, модифікований диметилдихлорсиланом. Термограми знімали на дериватографі системи Ф. Паулік-І. Паулік-Л. Ерден при нагріванні зразків зі швидкістю 6-7 К/хв.

III. Термографічний аналіз

Для того щоб розкрити механізм розкладу твердого перхлорату амонію, і розглянути як вплив перфторполієфірів і створених пластичних мастил на його основі на цей механізм, було знято термограми чистого ПХА (рис. 1а), ПЕФ-240 (рис. 2) і ПЕФ-240+ПХА (70:30) (рис. 1б), а також мастильних матеріалів з добавкою наночастинок аеросилів та органоаеросилів: К-7-30, МВА, А-300, Б-1, АМ-1, АМ-2, АЕА (рис. 3, 4).

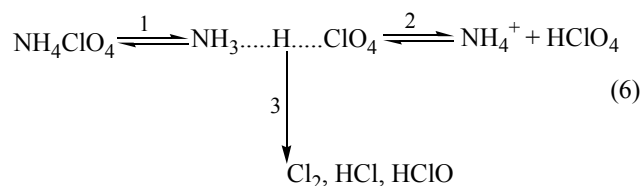
За літературними даними [13] розклад перхлорату амонію розпочинається при 423 К і завершується при 723 К автокаталітичним процесом, а у разі сприятливих умов – вибухом. Для з'ясування механізму розкладу ПХА зняли термограму ПХА (рис. 1а).

Отже, з термограми твердих частинок ПХА (рис. 1а) видно, що розклад окисника, розпочинається приблизно при 423 К і проходить з помітною швидкістю. Далі спостерігається викривлення термографічної кривої, що в межах температур 390-513 К відповідає повільній втраті маси, а, головне, зміні теплопровідності і теплоємності ПХА. Наступна фіксована точка спостерігається при 513 К – це температура переходу ромбічної модифікації ПХА в кубічну, яка характеризується поглинанням тепла, зниженням швидкості розпаду [14,15] і вважається початком ендоефекту І. з піком при 532 К. За літературними даними [14-16] можна стверджувати, що розклад твердих частинок перхлорату амонію починається з дисоціації її на аміак і хлорну кислоту. Причому частина аміаку випаровується, а частина бере участь у реакціях з подальшими продуктами розкладу як ПХА, так і хлорної кислоти [14,15]. Ці процеси



можна представити рівняннями:

Проте загальновідомим вважається, що при розкладі хлорної кислоти утворюються проміжні продукти з дуже високою реакційною здатністю, то можна очікувати їх швидку взаємодію з ПХА. Хлорна кислота розкладається набагато швидше в присутності ПХА, що пояснюється гетерогенною природою каталізу [15]. Наявність у цих процесів продуктів термолізу ПХА, таких як Cl₂, ClO₂, HOCl, N₂O, NH₃, HClO₄, HCl підтверджується експериментальними даними [17], виходячи з яких можна вважати, що на ранніх стадіях розпаду продукти термолізу ПХА можуть утворюватись за схемою:



Розрахунок показує, що в умовах досліду (за розпадом парів хлорної кислоти в присутності ПХА) ступінь заповнення кислотою поверхні солі не повинна перевищувати 10% [15].

Згідно з даними [15], центри реакції виникають лише на глибині ~2-3 мкм у місцях з підвищеною щільністю дислокацій, а розвиток процесу розпаду ПХА супроводжується розмноженням дислокації поблизу зростаючої зони розкладання. За проведеними дослідями можна стверджувати, що розкладання хлорної кислоти починається в порівняно невеликій кількості потенційних центрів, кількість яких істотно не змінюється з введенням кислоти чи утворенням її при розпаді. Отже, на поверхні ПХА може сорбуватись, а згодом розкладатись і взаємодіяти з її поверхнею лише ~10% хлорної кислоти. Тому подальші процеси, які можуть проходити з несорбованою хлорною кислотою, за [14] вважаються такими, що кислота випаровується з поверхні ПХА, причому цей процес проходить з поглинанням енергії ззовні. Тому на термограмі в інтервалі температур від 513 до 573 К цей процес відбивається глибоким ендоефектом І з піком при 532 К. Причому за Шумахером [13] зафіксований розклад ПХА саме за цих температур, і вказано, що при температурі нижче 563 К розкладається (дисоціює) ~28-30% ПХА, і лише 10% поверхні її може сорбувати хлоратну кислоту, тому цілком ймовірна є випаровування HClO₄. А також

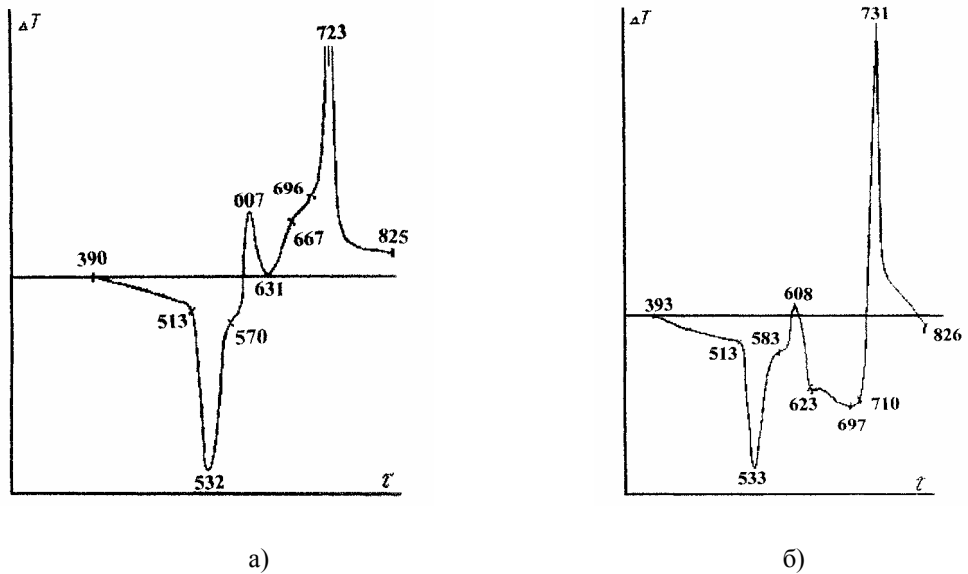


Рис. 1. Термограма чистого а) ПХА і б) суміші ПХА+ПЕФ-240 (70:30).

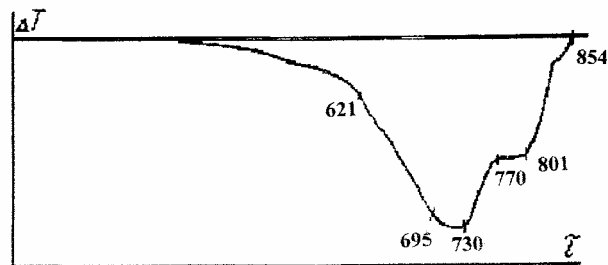
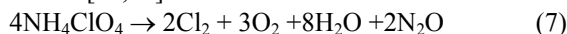


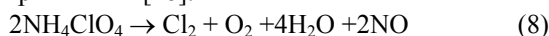
Рис. 2. Термограма перфторполієфіру ПЕФ-240.

при температурі близько 573 К ПХА розкладається за рівнянням [13,18]:



Загальний тепловий ефект цієї реакції складає $\Delta H = -524,425$ кДж/моль, $\Delta H[\text{Cl}_2] = 0$, $\Delta H[\text{O}_2] = 0$, $\Delta H[\text{H}_2\text{O}(r)] = -241,825$ кДж/моль, $\Delta H[\text{N}_2\text{O}(r)] = -81,55$ кДж/моль. Тому в межах 573-623 К спостерігається глибокий ендоефект I з піком при 607 К, який не є високим, оскільки паралельно проходить процес випаровування непрореагованої хлорної кислоти [13].

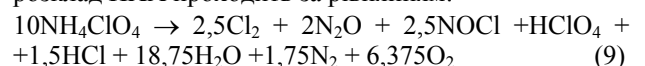
При температурі вище 630 К спостерігається ендоефект II з піком при 631 К (рис. 1а). При 623 К розклад ПХА відрізняється від розкладу при 573 К лише виділенням оксиду азоту (II) Тому логічно було б пов'язати ендоефект II з перетворенням N_2O в NO з можливими перехідними процесами утворення NO , які відбуваються з поглинанням тепла ззовні, яке і відображається на термограмі з піком при 631 К. Розклад перхлорату амонію вище 623 К проходить за таким рівнянням [18]:



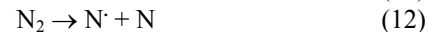
Загальний тепловий ефект реакції розкладу ПХА вище 623 К складає ($\Delta H = -573,51$ кДж/моль), де $\Delta H[\text{NO}(r)] = -89,860$ кДж/моль, тобто при температурі вище 630 К спостерігається початок екзоефекту II, який далі переросте в

автокаталітичний розклад.

При температурі вище 673 К зароджується процес автокаталітичного розкладу ПХА. За літературними даними [13], при температурі 698 К розклад ПХА проходить за рівнянням:



В даному випадку причиною зародження автокаталітичної реакції розкладу ПХА є висока температура (вище 673 К) і ініціаторами зародження ланцюгової реакції [19], а саме:



Автокаталітичний розклад (екзоефект II), зафіксований з початком при 667 К (повільно), 696 К (стрімко) і піком при 723 К, як видно з термограми (незавершеність піку), при цьому виділяється значна кількість тепла.

Оскільки наші дослідження направлені на з'ясування впливу ПФПЕ на розклад ПХА, тому доцільним було б розглянути термограми перфторполієфіру і суміші ПФПЕ + ПХА.

За [20] розклад ПФПЕ розглядають як термоокислювальну деструкцію, яка супроводжується випаровуванням низькомолекулярних продуктів розкладу, і залежить від хімічної будови і, як

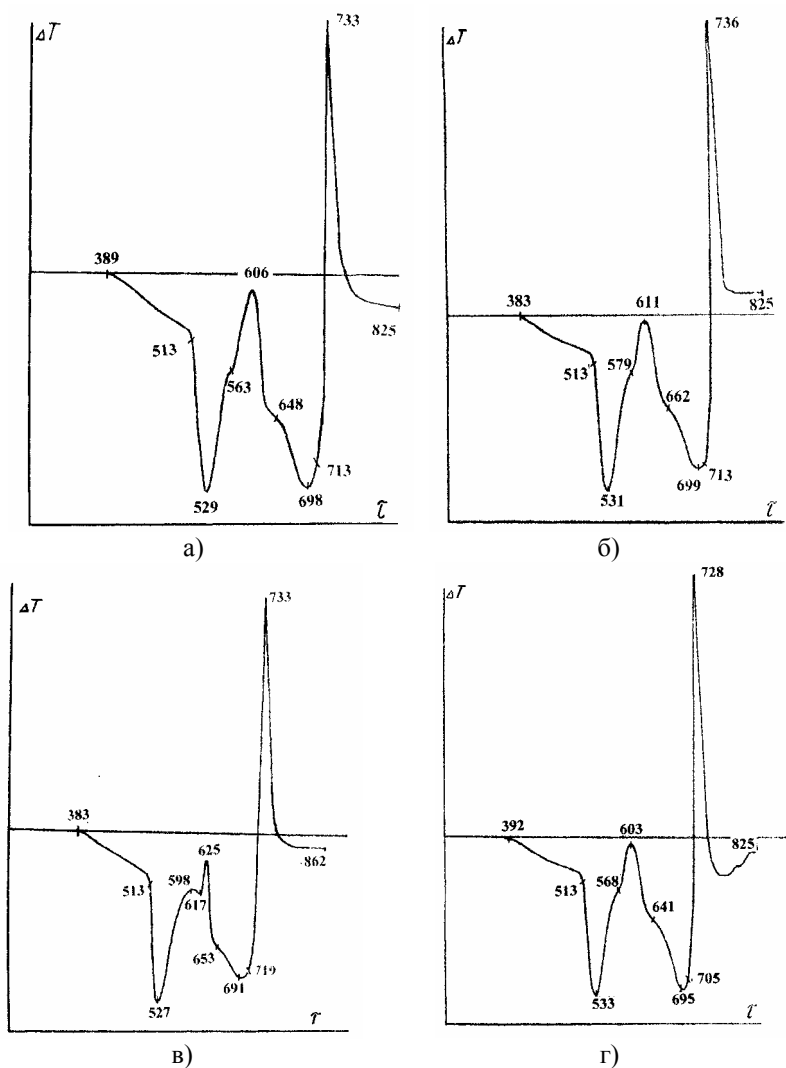


Рис. 3. Термограма ПХА (70%) в суміші з пластичними мастилами на основі ПЕФ-240 (30%) при загущенні наночастинками аеросилів і органоаеросилів: а) К-7-30, б) АМ-1, в) АЕА, г) А-300.

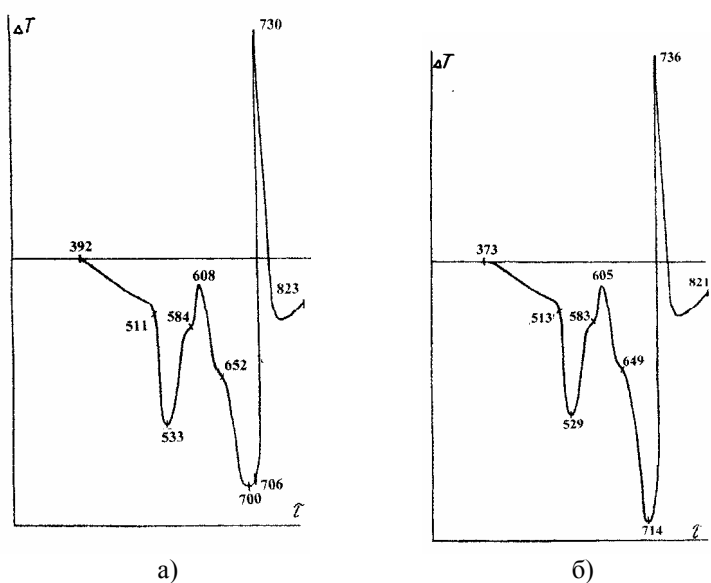
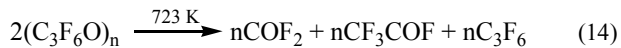


Рис. 4. Термограма ПХА (70%) в суміші з пластичними мастилами на основі ПЕФ-240, що загущенні наночастинками органоаеросилів а) АМ-2, б) Б-1.

правило, перевищує 633 К. При розкладі ПФПЕ розриваються в першу чергу найбільш слабкі зв'язки

С-С і С-О з утворенням газоподібних продуктів при температурі, що перевищує 723 К за рівнянням:



Так, із термограми ПЕФ-240 (рис. 2) видно, що при температурі вище 600 К і швидкості нагріву 5-7 К/хв. розклад ПЕФ-240 починає йти з помітною швидкістю. Чим вища температура, тим швидше йде розклад, причому одночасно дещо змінюється склад продуктів розкладу (проходить термоокислювальна деструкція). Із даного рисунку видно, що ПЕФ-240 містить один глибокий ендопік з початковою температурою 621 К, ендопіком I при 695-730 К та ендопіком II при 770-800 К. Це дає підстави стверджувати, що при взаємодії ПЕФ-240 з ПХА буде проходити накладання ендоефекту ПФПЕ в цих межах на фазові переходи і процеси розкладу ПХА.

Широка ділянка ендоефектів ПЕФ-240 при 621-800 К підсилює перекриття ендоефекту II і зменшує екзоефекти I і II, які спостерігаються при розкладі ПХА (рис. 16).

При взаємодії ПХА + ПЕФ-240 (70:30) (рис. 16) спостерігаються незмінність процесу в інтервалі температур 393 до 513 К і ендоефекту I 513-583 К з піком 533, екзоефект I, початок якого зміщений на 13 К, а пік на 1 К у низькотемпературну ділянку, зменшується по висоті і звужується, найімовірніше при накладанні ендоефекту чистого ПФПЕ. Далі проходить зміщення термоэффектів в сторону високих температур: ендоефекту II в межах 620-710 К з піками 623, 670, 710 К. Як видно з рис. 16 цей пік дещо поглиблюється та розширюється на 79 К. Поява додаткових ендоефектів в ділянці температур при 623-703 К, відповідає інтенсивностям термоокисного та термічного процесам деструкції ПЕФ-240 (рис. 2). Відносно автокаталітичного розкладу, то його початок зміщений з 667-696 К до 710 К (стрілко) на 14 К, а пік 731 К до 739 К – на 8 К у високотемпературну область. Причому пік автокаталітичного розкладу не тільки зміщується в цю ж сторону, а й зменшується по висоті. Це означає, що навіть при сприятливих умовах автокаталітичний розклад ПХА в присутності ПФПЕ не перейде у вибух. Як видно з термограми (рис. 16), тепловий ефект реакції розкладу ПХА в присутності ПФПЕ зменшується. Щодо базового ПХА, який контактує з мастильними матеріалами на основі ПФПЕ, це є позитивним при виробництві СТРП.

Для з'ясування механізму впливу загущувача пластичного мастила на розклад ПХА були зняті термограми суміші ПХА+ПЕФ-240 (70:30), загущеного наночастинками аеросилу А-300 та органоаеросилами марок АМ-1, АМ-2, Б-1, К-7-30, МВА, АЕА (рис.3 і рис.4).

Поверхня наночастинок немодифікованого аеросилу покрита шаром структурних гідроксильних груп, які мають високу адсорбційну здатність до полярних речовин, в тому числі і до молекулярної води. Хімічне модифікування високодисперсних препаратів SiO_2 речовинами біфункціональної природи забезпечує одержання нових наночастинок органоаеросилів з регульованими властивостями поверхні [21,22]. Для покращення гідрофільних властивостей речовин вводять функціональні групи,

в складі яких елементи володіють електро-негативністю. До таких належить наночастинок аеросилів модифікованих диметилдихлорсиланом (АМ-1, АМ-2, К-7-30), аміноетоксидиаеросилом (АЕА) та ін. Високодисперсні, гідрофільні препарати SiO_2 можна перетворити в гідрофобні і добре сумісні з неполярними середовищами шляхом заміщення гідроксильних груп поверхні відповідними радикалами [23,24]. До таких органоаеросилів належать бутосил Б-1, вінілаеросили та ін.

Аналіз результатів, що представлені на рис. 3-4 показують, що на всіх термограмах ендоефект I розкладу ПХА незмінний: проходить лише коливання піку на 3 К та завершення ендопіку I (коливання відбуваються в межах від 563 до 598 К). Стосовно екзопіку I, то зменшення його спостерігається для пластичних мастил, в яких застосовуються в якості загущувачів наночастинок АЕА, Б-1 та АМ-2. Ділянка ендоефекту II у всіх випадках розширюється та поглиблюється відносно базової термограми ПХА+ПЕФ-240. Проте можна виділити два загусники АМ-2 і Б-1 в яких ендоефект II поглиблюється в значній мірі. У першому випадку це може бути пояснено великою питомою поверхнею наночастинок органоаеросилу АМ-2: ($S = 380 \text{ г/м}^2$). Для всіх інших випадків $S = 300 \text{ г/м}^2$, тобто загущувачі мають меншу сорбуючу здатність. Для наночастинок органоаеросила Б-1 з гідрофобними властивостями, який здатний в більшій мірі поглинати сполуки з неполярними властивостями, а саме Cl_2 , O_2 і в значно меншій степені поглинати H_2O , NO , характерне збільшення теплового ефекту реакції при даних температурах. Пік автокаталітичного розкладу ПХА – екзоефект II у всіх випадках зміщений в сторону високих температур на 2-5 К і лише для пластичного мастила, в якому в якості загусника використовують наночастинок немодифікованого аеросилу А-300, цей пік зсунутий на 3 К в сторону низьких температур.

Таким чином, при загущенні мастила немодифікованим аеросилом А-300 проходить зміщення ендо і екзопіків ПХА в сторону менших температур.

Якщо розглянути термограми ПХА+ПЕФ-240, загущеного наночастинками аеросилів та органоаеросилів, то найменший вплив загущувача спостерігаються при використанні органоаеросилу А-300, модифікованого диметилдихлорсиланом з неорганічною добавкою Al_2O_3 (К-7-38).

IV. Висновки

1. Розклад твердого перхлорату амонію проходить ступінчасто, при зміні температури продукти розкладу змінюються. На термограмах розкладу ПХА спостерігається два ендопіки, один екзопік та пік автокаталітичного розкладу. При наявності ПФПЕ розклад ПХА сповільнюється і проходить при значно вищих температурах.

2. Наявність на поверхні наночастинок модифікованих аеросилів органічних груп сприяє

зменшенню температури початку розкладу ПХА. А саме найбільший ефект створюють наночастинки аеросилу А-300 модифіковані бутиловим спиртом – загусник з гідрофобними властивостями та аеросилу А-380, загущеного диметилдихлорсиланом. Наслідком є збільшення робочої температури окисника при контакті з мастилом у вузлах тертя, зменшення виділення теплоти при загущенні мастила цими компонентами і запобігає процесу вибуху при його технологічній переробці. Тому, найкращим загусником для мастильних композицій на основі ПФПЕ при сумісності з твердим ПХА будуть наночастинки аеросилу з високою питомою поверхнею і гідрофобними властивостями.

3. Наночастинки немодифікованого аеросилу А-300 найменше впливає для покращення мастильної композиції при контакті з ПХА, тим самим призводить до можливості використання мастильної композиції з таким загущувачем при нижчих контактних температурах з ПХА.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної і теоретичної хімії;
Луцишин Н.І. – аспірант кафедри прикладної і теоретичної хімії.

- [1] В.Г. Мельников, М.Б. Бакалейников, Т.В. Попкова, Л.Б. Капустина. Зарубежные пластические смазки на основе перфторполиэфиров // *Химия и технология топлив и масел*, **8**, сс. 36-38 (1991).
- [2] Р.И. Кобзова, К.И. Климов, Е.М. Никоноров. Высокотемпературные пластические смазки // *Труды ВНИИ НП*, **24**, сс. 9-17 (1977).
- [3] А.А. Чуйко. *Химия поверхности кислорода, природа и роль активных центров кремнезема в адсорбционных и хемосорбционных процессах*. Наука, К. 230 с. (1971).
- [4] А.с. 164680 СССР. Авторское свидетельство/ Чуйко А.А., Павлик Г.Е. от 12.07.1963.
- [5] В.А. Тертых, Т.Н. Бурушкина, А.А. Чуйко. *Модификация свойств полимеров и полимерных материалов*. Наукова думка, К. 85 с. (1965).
- [6] А.с.206580 Авторское свидетельство/ Чуйко А.А., Павлик Г.Е., Кондратенко А.Б., Хабер Н.В. от 16.07.1966.
- [7] Г.Е. Павлик, А.А. Чуйко, В.А. Храновский, И.Е. Несмак. *Спектроскопия атомов и молекул*. Наукова думка, К. 401 с. (1968).
- [8] Н.І. Луцишин. Перфторполієфіри і їх ефективність в порівнянні з термостійкими синтетичними рідинами як основа для мастильних матеріалів // *Вісник Прикарпатського університету імені Василя Стефаника*, **3**, сс. 103-116 (2002).
- [9] D. Sianesi, V. Zamboni, R. Fontanelli, M. Binaghi. Perfluoropolyethers: their physical properties and behavior at high and low temperatures // *Wear*, **18**, pp. 85-100 (1971).
- [10] В.Г. Мельников, М.Б. Бакалейников, Т.В. Попкова, Р.Г. Платонова. Зарубежные пластические смазки, стойкие к агрессивным средам // *Химия и технология топлив и масел*, **10**, сс. 38-39 (1991).
- [11] F.T. Skeha. // *Spokesman.*, **4(7)**, pp. 252-259 (1970).
- [12] В.Г. Мельников, М.Б. Бакалейников, Т.В. Попкова, Л.Б. Капустина. Зарубежные пластические смазки на основе перфторполиэфиров // *Химия и технология топлив и масел*, **8**, сс. 36-38 (1991).
- [13] И. Шумахер. *Перхлораты*. Химия, М. 259 с. (1969).
- [14] Г.Б. Манелис, В.А. Струнин. Механизм горения аммониевых и гидразониевых солей // *Горение и взрыв*, Наука, М. 839 с. (1972).
- [15] В.А. Коробан, Б.С. Светлов, В.М. Чугункин. Реакции низкотемпературного превращения перхлората аммония // *Горение и взрыв*, Наука, М. 839 с. (1972).
- [16] В.К. Боболев, И.А. Карпухин, В.А. Теселкин. Роль химического взаимодействия компонентов при возбуждении взрыва ударом в смесях перхлората аммония и горючего // *Горение и взрыв*, Наука, М. 839 с. (1972).
- [17] Г.К. Клименко, Е.И. Фролов. Особенности начальных стадий низкотемпературного разложения перхлората аммония // *Горение и взрыв*, Наука, М. 839 с. (1972).
- [18] А.И. Григорьев. *Твердые ракетные топлива*. Химия, М. 115 с. (1969).
- [19] Е.Т. Денисов. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Химия, Л. 288 с. (1990).
- [20] В.Г. Мельников, Т.В. Попкова, Л.Б. Капустина, М.В. Доброва. Перфторполиэфиры как основа смазочных материалов // *Химия и технология топлив и масел*, **4**, сс. 36-38 (1990).
- [21] А.А. Чуйко *Химия поверхности аэросила, природа и роль активных центров кремнезема в адсорбционных и хемосорбционных процессах*. Наука, К. 245 с. (1971).
- [22] В.А. Тертых, Т.Н. Бурушкина, А.А. Чуйко. *Модификация свойств полимеров и полимерных материалов*. Наукова думка, К. 85 с. (1965).
- [23] А.А. Чуйко. *Химия поверхности органоаэросилов, природа и роль активных центров кремнезема в адсорбционных и хемосорбционных процессах*. Наука, К. 245 с. (1971).

- [24] Н.В. Хабер. *Исследование взаимодействия органохлорсиланов с поверхностью высокодисперсных кремнеземов*. Наука, Л. 245 с. (1971).

H. Sirenko, N. Lutsyshin

Influence Nanoparticles Get Thick of Plastic Greasing on Interaction with Perchloric Ammonia

*'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian National University,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: nli@optima.com.ua*

The disintegration nanoparticles firm perchloric ammonia is investigated, with which with increase of temperature the products of disintegration change. With entering perfluoropolyethers with nanoparticles modified aerosils to perchloric ammonia, its disintegration is slowed down, thus working temperature of an oxidizer is increased, the amount of heat of reaction decreases.