DOI: 10.17117/na.2015.10.03.053

<http://ucom.ru/doc/na.2015.10.03.053.pdf>

Поступила (Received): 29.10.2015

**Буря А.И., Арламова Н.Т., Калиниченко С.В.,
Юу Мингминг, Рен Мушу, Лин Ликви
Исследование термостойкости органопластиков
на основе политетрафторэтилена, армированного
волокном танлон**

**Burya A.I., Arlamova N.T., Kalinichenko S.V., Yu Mingming,
Ren Musu, Liu Liqi
Investigation of thermal stability organic plastics based
on polytetrafluoroethylene reinforced of fiber tanlon**

Исследован процесс термического разложения политетрафторэтилена и органопластиков на его основе, армированных волокном танлон. По данным термического анализа с использованием метода Коатса-Редферна определены механизм и кинетические параметры процесса термической деструкции исследуемых материалов

Ключевые слова: политетрафторэтилен, волокно, органопластик, термостойкость, кинетические параметры

The process of thermal destruction of polytetrafluoroethylene and organic plastics on its basis, reinforced of fiber Tanlon. According to the thermal analysis using the method of Coates-Redfern identified the mechanism and kinetic parameters of thermal degradation of the materials

Key words: polytetrafluoroethylene, fiber, organic plastics, thermal stability, kinetic parameters

Буря Александр Иванович

Профессор, академик

Днепродзержинский государственный технический университет

Украина, г. Днепродзержинск,
ул. Днепростроевская, 2

Burya Alexander Ivanovich

Professor, Academician

Dneprodzerzhysk state technical university

Ukraine, Dneprodzerzhynsk, Dneprostroyevskaya st., 2

Арламова Нина Тадженовна

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Днепродзержинский государственный технический университет

Украина, г. Днепродзержинск,
ул. Днепростроевская, 2

Arlamova Nina Tedzhenovna

Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher

Dneprodzerzhysk state technical university

Ukraine, Dneprodzerzhynsk, Dneprostroyevskaya st., 2

Калиниченко Сергей Владимирович

Магистр

Младший научный сотрудник

Днепродзержинский государственный технический университет

Украина, г. Днепродзержинск,
ул. Днепростроевская, 2

Kalinichenko Sergey Vladimirovich

Master

Jr. Researcher

Dneprodzerzhysk state technical university

Ukraine, Dneprodzerzhynsk, Dneprostroyevskaya st., 2

Юу Мингминг

Учитель

Шанхайский университет

Китай, Шанхай, ул. Ячинг, 149

Yu Mingming

Teacher

Shanghai University

China, Shanghai, Yanchang st., 149

Рен Мушу

Учитель

Шанхайский университет

Китай, Шанхай, ул. Ячинг, 149

Ren Musu

Teacher

Shanghai University

China, Shanghai, Yanchang st., 149

Лин Ликви

Учитель

Шанхайский университет

Китай, Шанхай, ул. Ячинг, 149

Liu Liqi

Teacher

Shanghai University

China, Shanghai, Yanchang st., 149

В последнее время промышленное производство фторопластов – политетрафторэтиленов организовано в наиболее развитых странах: Великобритании, Франции, Италии, Японии, США, России. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) обладает рядом свойств, благодаря которым находит широкое применение в различных областях промышленности. Он отличается высокой термостойкостью и огнестойкостью, сохраняя механические свойства в диапазоне температур от -60 до 250°C . Кроме того, ПТФЭ имеет непревзойденную стойкость к большинству агрессивных сред и материалов, низкую смачиваемость, высокую электрическую прочность. Однако он имеет и ряд существенных недостатков: низкие адгезию, твердость, износостойкость, большую хладотекучесть, выделяет при термическом разложении токсичные вещества. Введение наполнителей (Нп) или создание полимерных смесей позволяет улучшить эти свойства в несколько раз. Смешивание ПТФЭ с наполнителями проводят либо в сухом состоянии на скоростных смесителях, либо в воде, с добавлением поверхностно-активных веществ. Оба эти способа достаточно трудоемки и кроме того для получения качественного смешивания размер частиц наполнителя не должен превышать 10 мкм , что практически сводит к нулю армирующий эффект наполнителя [1].

Учитывая это, авторами предложена возможность создания композитов (КМ) состава: ПТФЭ – волокно танлон путем сухого смешивания во вращающемся электромагнитном поле.

Объекты и методика исследования, технология переработки

В качестве полимерного связующего был выбран ПТФЭ Ф-4 марки ПН ГОСТ 10007-80 (производство Россия), свойства которого приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные показатели политетрафторэтилена Ф-4 марки ПН

Показатели	Значение
Плотность, г/см ³ , не более	2,19
Прочность при разрыве незакаленного образца, МПа (кгс/см ²), не менее	25,0 (250)
Относительное удлинение при разрыве незакаленного образца, %, не менее	350
Электрическая прочность (толщина образца 0,100±0,005 мм) при постоянном напряжении, кВ/мм, не менее	50

В качестве наполнителя выбрано волокно танлон (производство Китай) [2] следующего строения:

Технология переработки ПТФЭ и органопластиков на его основе, содержащих 5-20 мас. % танлона в блочные изделия включала следующие стадии: таблетирование, сушку, формование, механическую обработку. Компрессионное прессование осуществляли на гидравлическом прессе при температуре 370 ±2 °С и давлении 42-50 МПа.

Для проведения термогравиметрического анализа использовали прибор Q500 TGA. Условия проведения эксперимента: среда – газ азот (N₂); скорость подъема температуры 10 °С/мин.

Изучение термостойкости политетрафторэтилена и органопластиков на его основе, армированных волокном танлон

Результаты термогравиметрического анализа (рис. 1, табл. 2) свидетельствуют о высокой термостойкости как исходного ПТФЭ, так и органопластиков на его основе. Армирование волокном танлон особенно эффективно в случае 5-ти % -ного наполнения.

На рис. 1 показано, что контуры кривых "потеря массы-температура" 1,3,4,5 аналогичны, т.е. разложение органопластиков, содержащих 5-15 мас. % волокна танлон, протекает подобно чистому ПТФЭ. На первом этапе для всех исследуемых материалов в температурном диапазоне 320-420°С наблюдается постепенное уменьшение массы (1-2%) за счет удаления влаги. Затем, после 440°С наблюдается интенсивная деструкция как исходного ПТФЭ, так и органопластиков на его основе, сопровождающаяся значительной потерей массы.

Таблица 2. Термостойкость материалов, °С

Материал	T ₀	T ₅	T ₁₀	T ₂₀	T _{Vmax}
ПТФЭ	484,8	518,6	534,6	548,7	539,5
Волокно танлон	30,1	86,1	457,2	491,4	452,8
ПТФЭ+5 мас. % танлона	461,2	504,4	532,2	548,8	544,0
ПТФЭ+10 мас. % танлона	449,0	477,4	528,9	547,8	539,7
ПТФЭ+15 мас. % танлона	459,6	483,6	524,9	546,2	538,8
ПТФЭ+20 мас. % танлона	454,2	457,0	484,1	537,3	539,9

T₀, T₅, T₁₀, T₂₀ – температуры 5, 10 и 20 % потери массы; T_{Vmax} – температура, при которой наблюдаются максимальная скорость термодеструкции.

Рис. 1. Термогравиметрические кривые ПТФЭ (1) и органопластиков на его основе, содержащих 5 (3), 10 (4), 15 (5) и 20 (6) масс. % волокна танлон (2)

Как и следовало ожидать, характер кривых “потеря массы – температура” волокна танлон и органопластика, содержащего максимальное количество волокна (20 масс. %) несколько отличаются от рассмотренных (рис. 1, кривые 2, 6). Это можно объяснить более низкой термостойкостью волокна танлон по сравнению с ПТФЭ.

Определение возможного механизма и расчет кинетических параметров процесса термодеструкции разработанных материалов осуществляли с использованием интегральных кинетических уравнений различных механизмов гетерогенных процессов по методу Коатса-Редферна [3].

Результаты расчета выходных параметров термодеструкции материалов (табл. 3): коэффициента корреляции (R), минимума функции (S), энергии активации ($E_{\text{акт.}}$), предэкспоненциального множителя (Z), рассчитанные по программе [4], разработанной для IBM, показали, что наиболее адекватно вышеуказанный процесс описывает кинетическое уравнение (1), которое характеризует процесс случайного зародышеобразования по степенному закону: ПТФЭ $(-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ претерпевает мономолекулярные превращения, в результате которых из валентно-насыщенных молекул образуются радикалы, обладающие сравнительно малой реакционной способностью [5].

Адекватно отражает процесс и математическая модель реакции на границе раздела фаз (3). Очевидно, здесь происходит развитие цепи в результате гетерогенной реакции: полимер – газообразные продукты термолiza (CO_2 , CO , H_2O и др.). Это наиболее медленный процесс, так как он требует большой энергии активации (табл. 3).

**Таблица 3. Кинетические параметры процесса
термолиза ПТФЭ и органопластиков на его основе**

Математическая модель процесса	R	S	E _{акт.} , кДж/моль	lg Z
ПТФЭ				
$k\tau = \alpha$ (1)	0,977	0,013	31,40	-2,89
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$ (3)	0,976	0,011	25,35	-1,75
ПТФЭ+5 мас. % волокна танлон				
$k\tau = \alpha$ (1)	0,925	0,113	28,30	-2,66
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$ (3)	0,946	0,115	23,04	-2,04
ПТФЭ + 10 мас. % волокна танлон				
$k\tau = \alpha$ (1)	0,955	0,022	23,02	-2,55
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$ (3)	0,967	0,025	20,98	-1,88
ПТФЭ+15 мас. % волокна танлон				
$k\tau = \alpha$ (1)	0,940	0,052	27,63	-2,5
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$ (3)	0,943	0,057	21,42	-1,67
ПТФЭ +20 мас. % волокна танлон				
$k\tau = \alpha$ (1)	0,936	0,018	21,40	-3,37
$k\tau = 2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$ (3)	0,900	0,014	20,35	-2,60

Закключение

1. В результате проведенных исследований изучен процесс термического разложения ПТФЭ и органопластиков на его основе, армированы волокном танлон.

2. Установлено, что как исходный полимер, так и органопластики имеют достаточно высокую термостойкость. Армирование волокном танлон особенно эффективно в случае 5-ти %-ного наполнения.

3. По данным результатов термического анализа определены механизм и кинетические параметры процесса термической деструкции исследуемых материалов с использованием метода Коатса-Редферна.

Список используемых источников:

1. Nischker Johan. Fluorkunststoffe // Kunststoffe. 1999. № 10 (89). P. 130-134.
2. Буря А.И., Кузнецова О.Ю., Деркач А.Д., Чэнь Югуан, Линь Иньфан. Исследование влияния параметров переработки на прочностные свойства полисульфонамида // Композитные материалы. 2011. №1 (5). С. 84-88.
3. 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. 1990. №164. P. 285-305.
4. Буря А.И., Арламова Н.Т., Холодилов О.В., Сытник С.В. Исследование термодеструкции фенилона и углепластиков на его основе // Материалы. Технологии. Инструменты. 2001. №1(6). С. 58-61.
5. Коршаков В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 367 с.