

УДК 541. 124

Термоокислительная деструкция политетрафторэтилена

Ж. А. ВНУТСКИХ¹, А. А. ФЕДОРОВ¹, Ю. С. ЧЕКРЫШКИН¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ², М. А. КЕРЖЕНЦЕВ²¹Институт технической химии Уральского отделения РАН,
ул. Ленина, 13а, Пермь 614600 (Россия)

E-mail: cheminst@pm.ru

²Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 28.06.2001)

Аннотация

Изучена термоокислительная деструкция политетрафторэтилена в изотермических и неизотермических условиях. Отмечено, что процесс разложения полимера идет в несколько стадий. Определены энергия активации и удельные скорости процесса деструкции политетрафторэтилена.

ВВЕДЕНИЕ

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – самый термостойкий из всех гомополимеров. Термическая деструкция ПТФЭ изучена и обобщена в работе [1]. Политетрафторэтилен при пиролизе распадается на тетрафторэтилен (ТФЭ), выход которого составляет 90 %, гексафторпропилен (ГФП) и октафторциклобутан [2]. Основными продуктами термоокислительной деструкции ПТФЭ являются ТФЭ, ГФП, перфторизобутилен, HF, CO, CO₂ [3–7]. Состав продуктов, полученных при разложении ПТФЭ в атмосфере различных газов, изучен в работе [8]. Энергия активации процесса разложения ПТФЭ в атмосфере аргона при температуре <630 °C составляет 323 кДж/моль [8], а в атмосфере гелия – 189 кДж/моль [9].

Цель настоящей работы – изучение процесса окислительной деструкции ПТФЭ в изотермических и неизотермических условиях в атмосфере воздуха.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поведение полимера изучали совмещенным методом ТГ и ДТА на дериватографе Q-1500D

в алундовых тиглях при скорости нагрева 2.5 и 5 °C/мин. Использовали порошок ПТФЭ (ГОСТ 1007–80 ПН), измельченные после криогенного замораживания в жидком азоте и рассеянные фракции политетрафторэтилена с размером частиц <0.1, 0.1–0.16, 0.16–0.25, 0.25–0.315, 0.315–0.4, 0.4–0.5, 0.5–0.63, 0.63–0.8, 0.8–1.0, >1.0 мм.

При изучении процесса в изотермическом режиме печь дериватографа доводили до необходимой температуры, устанавливали подготовленный образец и регистрировали изменение массы образца полимера во времени при данной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании полимера установлено, что разложение ПТФЭ на воздухе происходит в 3 стадии в интервале температур 465–595 °C, причем последние две (495–595 °C) характеризуются потерей 94–95 % массы образца (рис. 1). В литературе сведения о стадийности процесса деструкции политетрафторэтилена отсутствуют. Основной период реакции протекает за 10–12 мин и в зависимость

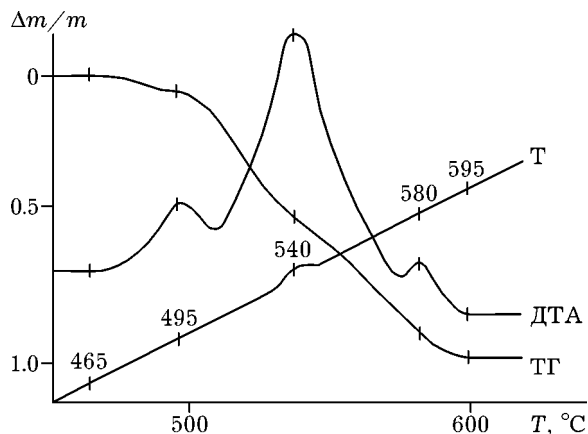


Рис. 1. Дериватограмма политетрафторэтилена.

ти от условий проведения процесса сопровождается сложным экзотермическим эффектом с характеристическими температурами 540–550 и 580–590 °С. Степень превращения полимера при температуре 600 °С составляет 97–98 %. Экзотермичность каждой стадии указывает на частичное окисление образующихся при деструкции ПТФЭ продуктов кислородом воздуха, что согласуется с имеющимися в литературе данными [5]. Экзотермический эффект при температуре 500 °С соответствует, по-видимому, одновременному протеканию эндотермического процесса раз-

ложения ПТФЭ и экзотермического процесса окисления части образующихся продуктов. Более интенсивный пик при температуре 540 °С соответствует процессу окисления образующихся при термическом разложении ПТФЭ газообразных продуктов.

Рассчитанная из данных неизотермического эксперимента по ТГ-кривым изменения массы образца [10] средняя величина кажущейся энергии активации основного периода процесса составляет 295 кДж/моль и не зависит от скорости нагрева в интервале 2.5 и 5 °С/мин и размера частиц полимера (0.1–1.0 мм) (табл. 1).

На основе термогравиметрических исследований изучена кинетика термоокислительной деструкции политетрафторэтилена в изотермическом режиме в атмосфере воздуха в интервале температур 465–600 °С (рис. 2).

Кинетические параметры процесса определяли по уравнению "сжимающейся сферы" [11]:

$$(k_i/a_0) \times t = 1 - (1 - a)^{1/3}$$

где k_i – скорость реакции на поверхности раздела, a_0 – размер частиц образца, t – время реакции, a – степень превращения.

Кинетика реакции соответствует формальному порядку 2/3 до степени превращения

ТАБЛИЦА 1

Зависимость характеристик термоокислительной деструкции ПТФЭ от его фракционного состава

Размер частиц ПТФЭ, мм	Характеристическая температура, °С		Массовые потери ПТФЭ при $t =$ 600 °С, %	Кажущаяся энер- гия активации, кДж/моль
	$t_{нач}$	$t_{кон}$		
<i>Скорость нагрева 2.5 °С/мин</i>				
0.16–0.25	430	570	99.8	304
0.25–0.32	445	570	97.9	296
0.40–0.50	464	561	100.0	298
Среднее: 287±23				
<i>Скорость нагрева 5 °С/мин</i>				
Порошок	465	590	100.0	480
0.10–0.16	490	570	100.0	349
0.16–0.25	445	560	97.3	275
0.25–0.32	445	555	98.5	304
0.32–0.40	465	600	–	302
0.40–0.50	440	570	94.0	292
0.50–0.63	460	590	100.0	286
0.63–0.80	460	580	98.6	306
0.80–1.00	465	575	94.8	301
Среднее: 295±23				

Примечание. Здесь и в табл. 2 прочерк означает "не измерялось".

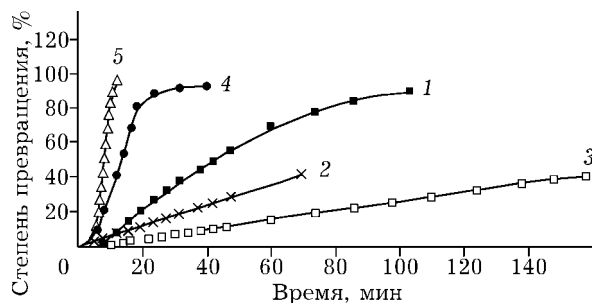


Рис. 2. Зависимость глубины протекания реакции термоокислительной деструкции ПТФЭ от времени при температуре, °C: 465 (1), 500 (2), 530 (3), 560 (4), 600 (5).

0.9. Константы скорости реакции K , рассчитанные по углу наклона прямых в координатах $1 - (1 - a)^{1/3} - t$, и удельные скорости реакции на поверхности раздела k представлены в табл. 2.

Кажущаяся энергия активации окислительной деструкции ПТФЭ при динамическом нагреве отличается от энергии активации процесса, проведенного в изотермическом режиме. Значения энергии активации в изотермическом режиме составляют 24 кДж/моль в интервале температур 465–500 °C и 102 кДж/моль в интервале температур 500–600 °C. Изменение энергии активации реакции разложения ПТФЭ объясняется последовательным протеканием процессов разложения полимера и окисления образующихся продуктов, что подтверждается данными ДТА-и ТГ-исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты изучения деструкции ПТФЭ на воздухе в неизотермических условиях, включая температурный интер-

вал 465–595 °C, в целом согласуются с литературными данными. При этом отмечается стадийность протекания процесса, которая позволяет выделить непосредственно стадию разложения полимера и стадию окисления образующихся мономеров.

Кинетический порядок реакции термоокислительной деструкции ПТФЭ в изотермических условиях равен 2/3. С ростом температуры скорость реакции при степени превращения $a = 0.35$ в температурном интервале 465–600 °C увеличивается в 20 раз, а при $a = 0.7$ в интервале 530–600 °C – в 6 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 J. A. Currie, N. Pathmanand, *Anal. Calorim.*, 3 (1974) 629.
- 2 Г. С. Попова, В. Будтов, В. М. Рябикова и др., Анализ полимеризационных пластмасс, Химия, Ленинград, 1988.
- 3 А. И. Корбакова, И. Д. Макулова, Е. Н. Марченко и др., Токсикология фторорганических соединений и гигиена труда в их производстве, Медицина, Москва, 1975.
- 4 О. А. Благодарная, Гигиена труда в современных производствах по переработке фторопласта-4, В сб.: Гигиена труда в химической и химико-фармацевтической промышленности, Под. ред. Н. Ф. Измерова, Москва, 1976, с. 115–123.
- 5 Н. Е. Шадрина, М. С. Клещева, Н. Н. Логинова и др., *Журн. аналит. химии*, 36, 6 (1981) 1125.
- 6 S. Morisaki, *Thermochim. acta*, 25, 2 (1978) 171.
- 7 С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, Мир, Москва, 1967, с. 328.
- 8 Т. Г. Дегтева, И. М. Седова, Х. А. Хамидов, А. С. Кузьминский, Деп. в Узб. хим. журн., Ташкент, 1971, № 3699–71.
- 9 T. Szekolj, G. Varthgi, F. Till et al., *J. Anal. and Appl. Furol.*, 11 (1987) 83.
- 10 Я. Шестак, Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ, Мир, Москва, 1987.
- 11 В. Дельмон, Кинетика гетерогенных реакций, Мир, Москва, 1972, с. 28–37.

ТАБЛИЦА 2

Зависимость характеристик термоокислительной деструкции ПТФЭ от температуры

T, °C	K, мин ⁻¹	k, мкм/мин		E _{акт} , кДж/моль
		при a = 0.35	при a = 0.7	
465	(8.55±2.34) × 10 ⁻⁴	0.22±0.06	–	24±2
500	(2.19±0.60) × 10 ⁻³	0.56±0.15	–	
530	(5.68±1.56) × 10 ⁻³	1.04±0.28	1.38±0.38	
560	(2.56±0.70) × 10 ⁻²	2.83±0.78	4.47±1.22	102±8
600	(8.89±2.44) × 10 ⁻²	4.85±1.33	8.52±2.33	

Примечание. $a_0 = 250$ мкм; $1 - (1 - a)^{1/3} = 0.1338$ при $a = 0.35$; $1 - (1 - a)^{1/3} = 0.3306$ при $a = 0.7$.