

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ СВИНЦА С ФТОРОПЛАСТОВОЙ МАТРИЦЕЙ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

© В. Е. Рогов¹, Р. В. Курбатов¹, Л. А. Бохоева²

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6

² Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, д. 40в, стр. 1
E-mail: rogov54v@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2022 г.

После доработки 26 июля 2022 г.

Принята к публикации 26 июля 2022 г.

В работе установлено, что в процессе нагрева и термообработки в воздушной среде фторопластовых заготовок, наполненных дисперсными порошками свинца, наблюдается взаимодействие полимера и неорганического наполнителя с образованием PbF_2 . Фторопластовые образцы изготавливали методом прессования из смеси полимера и наполнителя с последующей термической обработкой. Исследования проводились методом рентгенофазового анализа, дисперсные порошки свинца получены из оксида свинца в среде диссоциированного аммиака. При получении дисперсных порошков свинца из оксида свинца в химически активной среде образуется продукт, обладающий пирофорными свойствами, который при нагреве и наличии окислительной среды способен самовозгораться в полимерной матрице. На воздухе зерна металлического свинца покрываются слоем оксидной пленки, т. е. представляют собой двухфазную систему, в связи с этим выдвинуто предположение о том, что инициатором деструкции фторопласта при нагреве может выступить оксид свинца.

Ключевые слова: свинец; политетрафторэтилен; фторопласт; композит; термообработка

DOI: 10.31857/S0044461822050061, EDN: DIUKHG

В работе [1] было показано, что в процессе нагрева и термообработки фторопластового композита, содержащего оксид свинца, наблюдается взаимодействие полимера с неорганическим наполнителем. При нагреве неспрессованной смеси из политетрафторэтилена (Ф-4) и оксида свинца в воздушной атмосфере образуются соединения Pb_2F_2O и PbF_2 , в иных средах образования соединений не наблюдается. При термообработке спрессованных образцов фторопластового композита в воздушной среде наряду с соединениями Pb_2F_2O и PbF_2 образуется фаза (Pb). Авторы работы [1] предполагают, что при нагреве

спрессованных образцов наполнитель, находящийся в тесном контакте с полимером, выступает в качестве инициатора деструкции полимера по механизму разрыва связи C—F. Факт образования (Pb) позволяет предположить возможное самовозгорание металлического порошка в полимерной матрице. Для подтверждения этой гипотезы необходимо исследовать полимер, наполненный частицами свинца.

Порошки свинца широко применяются в композиционных спеченных антифрикционных материалах [2]. Дисперсно-наполненные фторопластовые материалы содержат свинцовые соединения: ЛПС-20 × 20

(латунь, графит, свинец — 18 мас%); КС-40 (30 мас% свинца и 10 мас% кокса). В таких материалах свинец выступает как твердая смазка, характеризующаяся высокой пластичностью, отсутствием наклепа и низкой температурой плавления. Данных о необычном поведении порошков свинца при спекании антифрикционных изделий в научной литературе не обнаружено.

Процессы самовозгорания частиц свинца наблюдаются при переработке вторичного свинца в воздухоприемных устройствах вытяжной вентиляции. Авторы работ [3, 4] установили, что основным источником возгорания являются частицы свинца, которые самовозгораются в слое (аэрогель) при температуре 580°C. В работах [5, 6] приводятся табличные данные о температурах самовозгораний свинцовых порошков (53 мкм) в слое (аэрогель) — 270°C, взвесь порошка в воздухе (аэрозоль) — 710°C. Различия в значениях температуры самовоспламенения дисперсных металлических порошков зависят от индивидуальных характеристик конкретного образца: дисперсности порошков, формы частиц, технологии изготовления, массы аэрогеля, температуры, степени окисления поверхности частиц и т. д. [7].

Частицы PbO, восстановленные до металла, сплавляются в крупные фрагменты, сложно получить порошок нужной дисперсности [8]. Для предотвращения агрегирования свинцовых порошков в крупные фрагменты [9] вводят углеродные добавки — разделители (кокс, графит), которые дополнительно являются восстановителями. Порошки свинца, полученные из PbO в восстановительной среде, обладают пирофорными свойствами [5, 7], поэтому высокодисперсные порошки свинца на воздухе охлаждают в среде CO₂ для предотвращения самовозгорания [10].

Автор работ [11, 12] выявил нарушения сплошности в изделиях из фторопластовых дисперсно-наполненных композиций со свинецсодержащими наполнителями (Pb, PbO и Pb₂O₃) после спекания. Нарушения сплошности (разрушения) фторопластовых заготовок наблюдались после термообработки при наполнении выше 20 мас% неорганическими наполнителями. К сожалению, в работах не указан способ получения дисперсного порошка свинца.

Экспериментально установлено, что термохимические реакции, приводящие к разрушению образцов, наблюдаются только в спрессованных фторопластовых образцах с порошком Pb, восстановленным из PbO, содержащихся в отработанных аккумуляторах, после нагрева и выдержки при 340–370°C в воздушной атмосфере [13–16]. При термообработке в других средах (диссоциированный аммиак или ар-

гон) образцы бездефектны и сохраняют свои механические свойства независимо от наличия наполнителя. Реакция между полимером и свинцовым наполнителем начинается при температуре, незначительно превышающей температуру плавления полимера.

Имеются сведения [14] о том, что фторопластовые заготовки массой 0.5 кг при наполнении их более 40 мас% промышленным порошком свинца марки ПСА разрушаются при спекании на воздухе. Дисперсность порошка свинца марки ПСА ниже 25 мкм. Нарушений сплошности фторопластовых образцов, модифицированных свинцом марки ПСА дисперсностью выше 35 мкм (до 70 мас%), не наблюдается [16].

Цель работы — изучение термохимических процессов во фторопластовых образцах, наполненных порошками свинца, полученных из оксида свинца, при спекании.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали фторопласт-4 (первый сорт, марка ПН, ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б. П. Константинова»), в качестве наполнителей — промышленный порошок свинца (Pb) (марка ПСА, АО «Завод металлов и сплавов») дисперсностью ниже 20 мкм (ситовой отбор). Дисперсные порошки свинца (Pb₁) и (Pb₂) получены из оксида свинца в среде диссоциированного аммиака по методике [10]. Порошок Pb₁ дисперсностью ниже 40 мкм получен из PbO. Порошок Pb₂ дисперсностью ниже 25 мкм получен из смеси PbO и 5 мас% кокса. Для получения Pb₁ и Pb₂ использовали PbO (х.ч., марка Г-1, ООО «АО Реахим») и безводный сжиженный аммиак (АО «СДС АЗОТ»). После выдержки в восстановительной среде (диссоциированный аммиак) порошки Pb₁ и Pb₂ охлаждали в среде CO₂ от 340–350°C до комнатной температуры (CO₂, высший сорт, технический, АО «АминоСиб»).

Приготовление образцов композита диаметром 10 мм, высотой 8–10 мм включало несколько стадий: шихту готовили смешением порошкового фторопласта с наполнителем (50 мас%) в высокооборотном смесителе; прессование образцов проводили при температуре 22 ± 2°C и удельном давлении 50–55 МПа; спекание осуществляли в печах на воздухе при 370 ± 5°C и выдержке в течение 2 ч. Для исследования процессов, протекающих в массивных заготовках, были изготовлены образцы из фторопласта, наполненного Pb: масса 0.73 кг, ди-

аметр 50 мм, высота 100 мм, степень наполнения 50 мас%. Термообработку данных образцов проводили при $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере в течение 9 ч.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции образцов с порошками свинца (Pb_1 , Pb_2) проведен на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS) с установленной геометрией по Брэггу–Брентано (CuK_α -излучение, высокоскоростной позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, шаг сканирования 0.021°). Методами сканирующей (растровой) электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа изучали продукты реакции образцов с порошками свинца (Pb_1 , Pb_2) на микроскопе JXA-50A, JEM-6A (JEOL). Определение локального элементного состава продуктов реакции фторопластовых образцов с порошками свинца (Pb_1 , Pb_2) проводили по спектральным линиям свинца и фтора.

Обсуждение результатов

На изображении продуктов реакции взаимодействия фторопласта-4, наполненного порошкообразным свинцом, полученным из PbO , после нагрева и выдержки при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч видны частицы округлой формы белого цвета и более крупные агломераты с хаотично расположенными вкраплениями (рис. 1).

На дифрактограмме образца фторопласта, наполненного Pb_1 , полученным из PbO , наряду с линиями, характерными для полимерной матрицы, присутствуют рефлексы фазы PbF_2 двух модификаций (рис. 2). Данные рентгенофазового анализа образца фторопласта, наполненного порошком свинца (рис. 3, а), хорошо согласуются с результатами элементного анализа в выбранных точках поверхности 1–4 (рис. 3, б–д). Дифрактограмму образца фторопласта, наполненного порошком свинца, полученного из смеси PbO с коксом 5 мас%, после нагрева и термообработки не приведена, поскольку она идентична дифрактограмме предыдущего образца.

Реакцию химического взаимодействия политетрафторэтилена со свинцом, полученным из PbO , при термообработке можно представить в следующем виде:



Известно [17], что политетрафторэтилен не выдерживает лишь воздействия расплавленных и растворенных щелочных металлов, фторида хлора(III) и газообразного фтора при высоких температурах, а

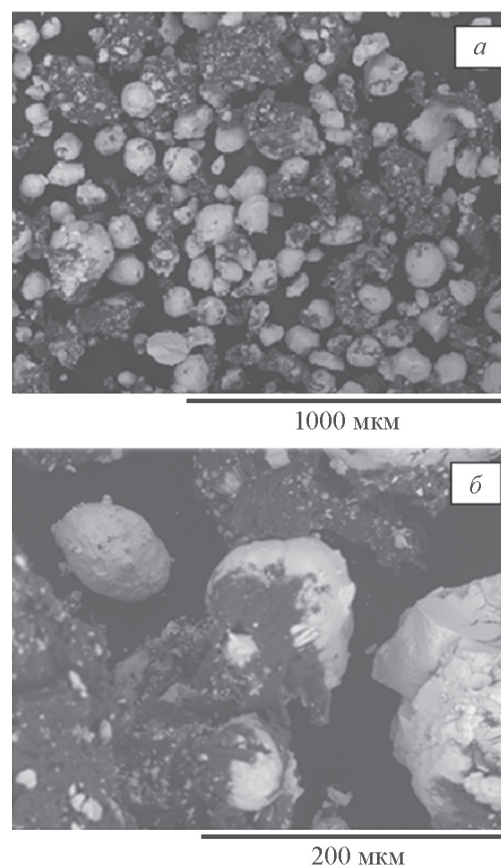


Рис. 1. Изображение образца фторопласта, наполненного Pb_1 , полученным из PbO , после нагрева и выдержки при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Образец — 50 мас% фторопласта-4 + 50 мас% Pb_1 .

процесс разложения полимера начинается при температуре выше 415°C [18], поэтому к уравнению (1) необходимы дополнительные пояснения.

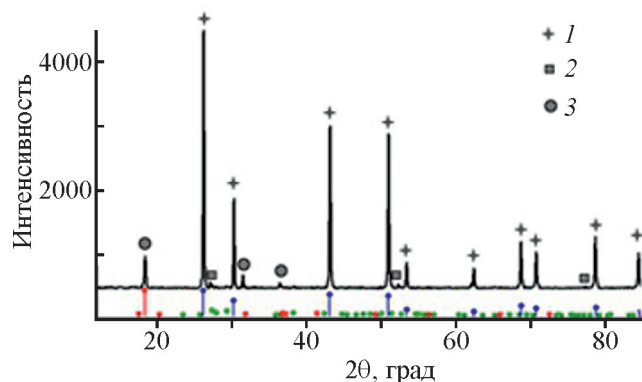


Рис. 2. Дифрактограмма образца фторопласта, наполненного Pb_1 , полученным из PbO , после нагрева и выдержки при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Образец — 50 мас% фторопласта-4 + 50 мас% Pb_1 .
1 — β - PbF_2 , 2 — α - PbF_2 , 3 — C_2F_4 .

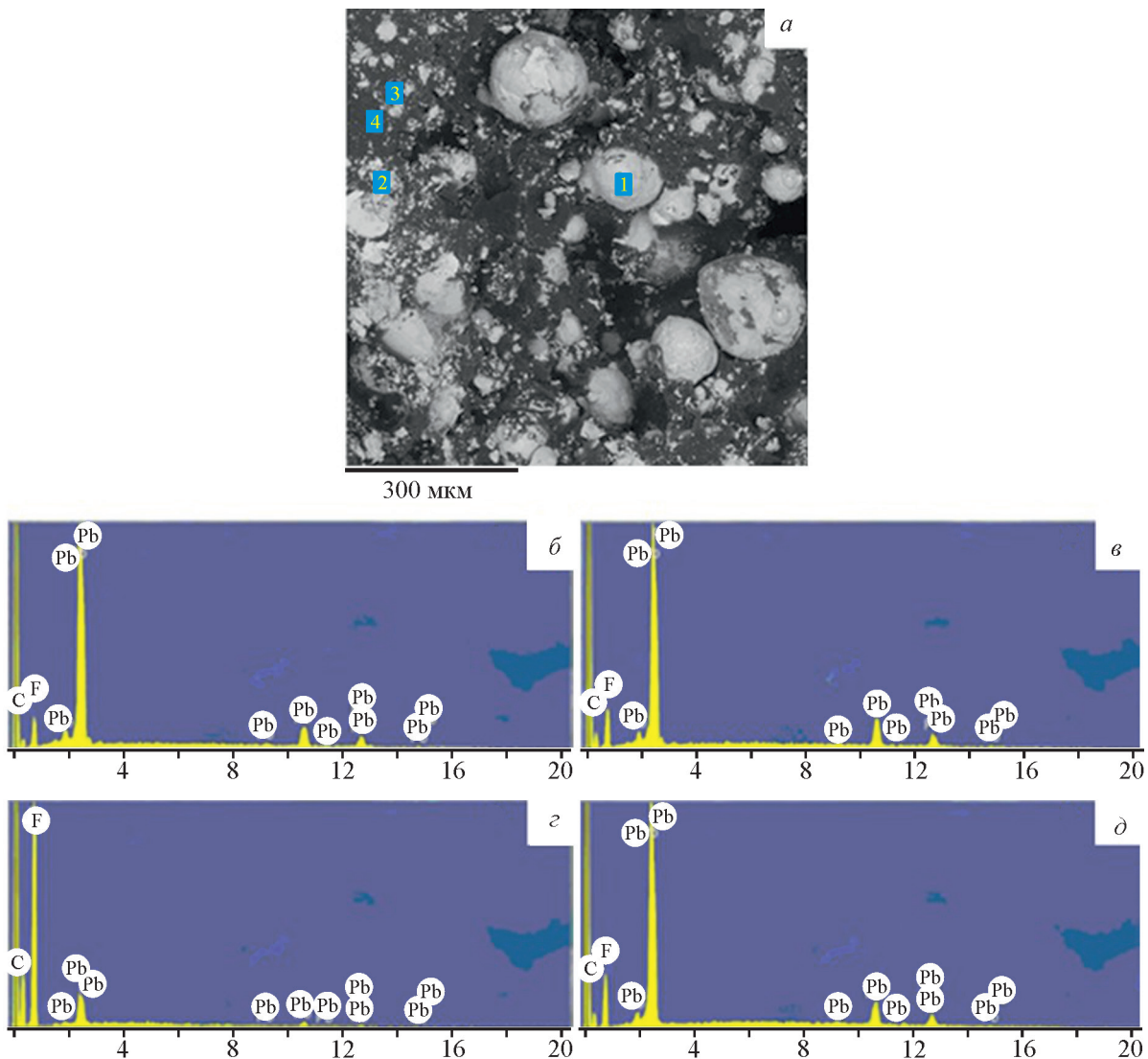


Рис. 3. Изображение образца фторопласта, наполненного Pb, полученным из PbO, после нагрева и выдержки при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Образец — 50 мас% фторопласта-4 + 50 мас% Pb₁.

a — локальный элементный состав в точках: 1 — б, 2 — в, 3 — з, 4 — д.

Более подробно рассмотрим химические особенности частиц металлического свинца, способных возгораться на воздухе. Основной причиной воспламенения порошков принято считать их взаимодействие с кислородом (воздухом). «Самовозгорание» — это «горение, возникающее в условиях быстрого окисления, при котором количество выделившейся энергии превышает рассеивание тепла, и тепло постепенно накапливается до достаточной степени, чтобы вызвать воспламенение массы материала» [19]. Самовозгорание порошков металлов при температуре окружающей среды возможно при высокой удельной поверхности частиц и определенной критической

массе дисперсной среды. В присутствии кислорода частицы свинца могут самовозгораться и при нагреве, что согласуется с основными положениями теории самовозгорания [7, 19].

Проводить спекание для получения фторопластовых изделий рекомендуется в интервале температур $375 \pm 5^\circ\text{C}$, длительность процесса должна составлять 20 мин на 1 мм толщины образца [20]. Установлено [21], что процесс плавления кристаллических областей политетрафторэтилена начинается при 280°C и завершается при 330°C . При температуре 327°C в точке гелеобразования происходит увеличение размеров фторопластовых изделий (на 25%). При

дальнейшем повышении температуры частицы полимера сплавляются, и образуется монолитный блок. Блочный фторопласт-4 [22] представляет собой пористое тело (1–2%), добавка наполнителей приводит к увеличению пористости композита вплоть до образования макроскопических протяженных областей «рыхлой» структуры с пористостью до 5% и более.

При протекании процесса сплавления образца порошкообразного полимера частицы свинца могут окисляться. Косвенным подтверждением окисления частиц металла во фторопластовых образцах является изменение цвета частиц меди с красного на черный по всему объему изделия в процессе термообработки [23].

Как показано выше, в полимерной матрице присутствует окислительная среда, и этот факт позволяет допустить гипотезу о наличии необходимого количества кислорода для термохимической реакции самовозгорания частиц свинца в полимерной матрице. Пирофорные частицы свинца при нагреве могут без препятствий самовозгораться и сгорать во фторопластовой матрице без взаимодействия с полимерной матрицей ввиду ее высокой химической устойчивости. Взаимодействие фторопласта с металлическим свинцом вероятно только при наличии инициатора деструкции полимера. В работе [1] установлено, что инициатором деструкции фторопласта по механизму разрыва связи C—F может выступать PbO с образованием новых соединений Pb_2F_2O и PbF_2 . Также известно [24], что порошок свинца представляет собой зерна свинца, покрытые оксидной пленкой, толщина которой увеличивается в процессе нагрева.

Можно предположить, что в процессе длительного теплового воздействия частицы свинца, окисляясь на воздухе, образуют достаточной толщины слой PbO, который является инициатором деструкции политетрафторэтилена по механизму разрыва связи C—F, а частицы металла подвергаются самовозгоранию. Ранее было установлено [13], что образцы при наполнении до 20 мас% свинцовым порошком, полученным из PbO, содержащимся в отработанных аккумуляторах, не имеют видимых дефектов, но характеризуются низкими прочностными свойствами. Вероятно, что частицы свинца до 20 мас% окисляются в процессе нагрева и самовозгораются в полимере без взаимодействия с матрицей, т. е. энергии окисления частиц свинца недостаточно для инициирования деструкции политетрафторэтилена по механизму разрыва связи C—F.

Прочность фторопластовых композитов, наполненных (20 мас%) порошками свинца, полученных

из PbO, содержащихся в отработанных аккумуляторах, ниже в 2 раза, чем у материала, наполненного частицами PbO того же состава [13]. Повышенные показатели прочности фторопластовых образцов, наполненных PbO, можно объяснить тем, что нарушение сплошности в данных образцах наблюдается только в слоях, отдаленных от поверхности образца, тогда как наружный слой сохраняет прочность [1]. При наполнении фторопласта пирофорным свинцом самовозгорание частиц наблюдается по всему объему образца, что может приводить к резкому снижению прочности.

Отметим, что исследование массивных образцов (0.73 кг), наполненных промышленным Pb дисперсностью до 20 мкм, после нагрева и выдержки не выявило нарушений сплошности во фторопластовой матрице. Отсутствие термохимических реакций в полимере с промышленными добавками свинца, полученными путем распыления расплавленного свинца под высоким давлением, позволяет утверждать, что данные порошки не пирофорны.

Вероятно, что высокодисперсные частицы свинца, полученные восстановлением из PbO, в процессе восстановления имеют искаженную кристаллическую решетку. Подтверждение этому предположению находим в работе [19], где установлено, что самовозгорание металлических порошков значительно зависит от способа их получения и дисперсности порошков, однако только высокой дисперсности порошков недостаточно для появления пирофорных свойств. Большое влияние оказывает искажение кристаллической решетки.

Выводы

Анализ термохимических процессов, наблюдаемых во фторопластовой матрице со свинцовыми порошками при термообработке, показал зависимость реакционной способности зерен свинца от способов их получения. Порошки, полученные распылением расплавленного свинца под высоким давлением, не являются пирофорными. Порошки, полученные в восстановительной атмосфере из оксида свинца, находясь в тесном контакте с полимером в процессе нагрева и выдержки при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$, подвержены самовозгоранию.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции образцов с порошками свинца, восстановленными из оксида свинца в атмосфере диссоциированного аммиака, показал, что в процессе нагрева и термообработки в воздушной атмосфере наблюдается термохимическое взаимодействие фторопласта с не-

органическим наполнителем с образованием PbF_2 . Логично предположить, что образование PbF_2 возможно в случае, когда пиррофорные частицы свинца в контакте с полимером в процессе теплового воздействия окисляются до PbO и выступают в качестве инициатора деструкции политетрафторэтилена по механизму разрыва связи $C-F$ и затем самовозгораются, в результате чего образуются новые соединения.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН № 0273-2021-0007, программы «Приоритет-2030» ФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет «i.DIT».

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Рогов Виталий Евдокимович, д.т.н., с.н.с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2249-0827>

Курбатов Роман Владимирович, вед. инж., к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9877-9005>

Бохоева Любовь Александровна, д.т.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6986-4307>

Список литературы

- [1] *Рогов В. Е., Курбатов Р. В., Бохоева Л. А.* Термохимическое взаимодействие оксида свинца с фторопластовой матрицей // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 2. С. 187–190.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819020075>
[*Rogov V. E., Kurbatov R. V., Bokhoeva L. A.* Thermochemical reaction of lead oxide with a polytetrafluoroethylene matrix // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 2. P. 218–221.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219020071>].
- [2] *Федорченко И. М., Пугина Л. И.* Композиционные спеченные антифрикционные материалы. Киев: Наук. думка, 1980. С.150–154.
- [3] *Ашуйко В. А., Малашинок И. Е., Протасов С. К.* Некоторые проблемы плавки аккумуляторного пека во вращающейся печи // Химия и технология неорганических материалов и веществ. Тр. БГТУ. 2011. № 3. С. 30–33.
- [4] *Протасов С. К., Ашуйко В. А., Малашинок И. Е.* Выявление причин спонтанного самовозгорания аэрозоля пыли черного свинца // Вестн. Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь. 2014. №1. С. 11–14.
- [5] *Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В.* Процессы порошковой металлургии М.: МИСИС, 2001. Т. 1. С. 314–320.
- [6] *Осокин Е. Н., Еромасов Р. Г.* Процессы порошковой металлургии. Красноярск: СФУ, 2012. С. 344–346.
- [7] *Злобинский Б. М., Иоффе В. Г., Злобинский В. В.* Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. С. 56–69.
- [8] Pat. UK 1471640 (publ. 1977). Lead charge.
- [9] А. с. 683245 СССР (опубл. 13.06.1979). Способ получения свинцовой шихты для композиционных материалов.
- [10] А. с. 1526245 СССР (опубл. 01.08.1989). Способ получения свинцового порошка из отработанных аккумуляторов.
- [11] *Pratt G. C.* Recent developments in polytetrafluoroethylene-based dry bearing materials and treatments // Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers, conference materials. 1966. V. 181. N 16. P. 58–69. https://doi.org/10.1243/PIME_CONF_1966_181_299_02.
- [12] *Pratt G. C.* Plastic — based Bearings — Lubrication and Lubricants / Ed. by E. R. Braithwaite. Amsterdam; London; New York: Elsevier Publ., 1967. P. 377–426.
- [13] *Рогов В. Е., Могнонов Д. М., Корнопольцев Н. В., Аюрова О. Ж., Максанова Л. А.* Свинцосодержащие антифрикционные материалы на основе политетрафторэтилена // Трение и износ. 2001. Т. 22. № 1. С. 104–108 [*Rogov V. E., Mogonov D. M., Kornopol'tsev N. V., Ayurova O. Zh., Maksanova L. A.* Lead containing polytetrafluoroethylene-based antifriction materials // J. Frict. Wear. 2001. V. 22. N 1. P. 94–98].
- [14] *Рогов В. Е.* О получении качественных изделий из свинцосодержащих фторопластовых композиций // Вестн. машиностроения. 2010. № 7. С. 53–59 [*Rogov V. E.* Producing high-quality parts from lead-bearing fluoroplastics // Russ. Eng. Res. 2010. V. 30. N 7. P. 695–699].
- [15] *Рогов В. Е., Цыренова Г. Д.* Взаимодействие свинцосодержащих наполнителей с фторопластовой матрицей при спекании // Фундам. проблемы совр. материаловедения. 2012. Т. 9. № 3. С. 315–318.
- [16] *Рогов В. Е.* Влияние дисперсности свинцовых порошков на износостойкие свойства фторопластовых композиций // Фундам. проблемы совр. материаловедения. 2009. Т. 6. № 1. С. 81–89.
- [17] *Панишин Ю. А., Малкевич С. Д., Дунаевская Ц. С.* Фторопласты. Л.: Химия, 1978. С. 201–206.
- [18] *Брык М. Т.* Деструкция наполненных полимеров М.: Химия, 1989. С. 98–105.

- [19] Горшков В. И. Самовозгорание веществ и материалов. М.: ВНИИПО, 2003. С. 245–247.
- [20] Пугачев А. К., Росляков О. А. Переработка фторопластов в изделия. Технология и оборудование. Л.: Химия, 1987. С. 101–104.
- [21] Машков Ю. К., Овчар М. Ю., Байбарацкая М. Ю., Мамаев О. А. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. М.: Машиностроение, 2005. С. 132.
- [22] Хатинов С. А., Артамонов Н. А. Создание нового антифрикционного и уплотнительного материала на основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 89–96.
- [23] Зыбин Ю. А., Самосадский Н. Н. Наполненные фторопласты. Киев: Техника, 1965. С. 54.
- [24] Полянский Н. Г. Свинец. Аналитическая химия элементов. М.: Наука, 1986. С. 18–23.
-