

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА СВИНЦА С ФТОРОПЛАСТОВОЙ МАТРИЦЕЙ

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

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ
E-mail: rogov54v@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 мая 2018 г.

После доработки 25 ноября 2018 г.

Принята к публикации 10 декабря 2018 г.

Представлены результаты термохимического превращения оксида свинца, находящегося в качестве наполнителя в полимерной матрице из политетрафторэтилена, после термообработки. Образцы изготавливали из смеси полимера с наполнителем путем прессования с последующей термообработкой. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в процессе нагрева и термообработки в воздушной атмосфере происходит термохимическое многостадийное взаимодействие полимера с неорганическим наполнителем с образованием Pb_2F_2O и PbF_2 . Можно предположить, что дисперсные частицы оксида свинца, находящиеся в тесном контакте с полимером в воздушной атмосфере при нагревании, выступают в качестве инициатора деструкции полимера по механизму разрыва связи C–F, в результате чего образуются новые соединения. Кроме образования новых соединений наблюдается процесс восстановления оксида свинца до металла.

Ключевые слова: оксид свинца, политетрафторэтилен, композит, свинец, фторид свинца, термообработка, дифрактограмма, образцы.

DOI: 10.1134/S0044461819020075

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) отличается уникальными свойствами: высокой термической стойкостью, нерастворимостью, рекордно низким коэффициентом трения, высокой климатической и химической стойкостью, не подвержен старению, нетоксичен, легко подвергается механической обработке. Уникальный комплекс свойств ПТФЭ в первую очередь определяется спецификой атома фтора, строением и структурой высокомолекулярного полимера. Известно [1], что ПТФЭ реагирует только с расплавами щелочных металлов, трехфтористым хлором и элементарным фтором при высоких температурах. Однако в связи с накоплением большого количества фторопластовых отходов (при изготовлении фторопластовых деталей при механической обработке образуется более 40% отходов) появились технологии [2–5], позволяющие связать выделяющийся из полимера фтор в экологически безопасные продукты путем взаимодействия ПТФЭ с различными неорганическими соединениями при температурах значительно выше деструкции полимера.

Процесс взаимодействия неорганических реагентов с продуктами термического разложения полимера относится к гетерогенным реакциям газ + твердое тело. Наряду с этим выявлено [6–9] взаимодействие ПТФЭ с неорганическими оксидами при температурах ниже температуры начала разложения полимера. Так, при спекании фторопластовых заготовок со свинецсодержащими порошками [7] наблюдаются деструктивные изменения в образцах с нарушением их сплошности при наполнении более 20 мас%. В работе [8] выявлено, что в прессованных заготовках из смеси оксида свинца и ПТФЭ протекает процесс термохимического взаимодействия полимера с неорганическим наполнителем с образованием фторида свинца при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$, что значительно ниже температуры разложения полимера (415°C). Экзотермические реакции в композиционном материале (80 мас% PbO + 20 мас% ПТФЭ) начинаются при температуре незначительно выше температуры плавления матрицы. Образцы становятся бесформенными с остатками тонкой достаточно прочной

наружной оболочки серого цвета, внутри которой содержится более темная пористая масса. Характерно, что процесс разрушения композита начинается из середины образца и длится доли секунд. Авторами [8] было выдвинуто предположение, что оксид свинца в прессованной заготовке при длительной термообработке превращается в дисперсный порошок свинца, который обладает пирофорными свойствами. Такое предположение выдвинуто в связи с тем, что все известные соединения свинца не обладают пирофорными свойствами [9]. Для подтверждения возможного образования свинца в композите в работе выбрано содержание оксида свинца до 20 мас%, поскольку при таком наполнении деструктивных изменений в образцах не наблюдается [7].

Ранее было установлено [10], что при сухом трении фторопластовых композитов с диоксидом свинца (PbO_2) 50 мас% по стальной поверхности в зоне фрикционного контакта осуществляется процесс трибосинтеза с формированием пленки переноса, содержащей фазу фторида свинца, что приводит к повышению износостойкости. Значительное повышение износостойких свойств авторы объясняют наличием у фторида свинца флюоритовой структуры. Хотя флюорит не является слоистой структурой, он обладает системой скольжения = плоскость скольжения + направление скольжения: в структуре флюорита направление скольжения $\langle 110 \rangle$, плоскости скольжения $\{110\}$, $\{100\}$ [11]. Наличие таких противоречивых данных свидетельствует о необходимости изучения процессов, наблюдаемых во фторопластовых образцах с оксидами свинца в процессе нагрева. Кроме того, практическая возможность снижения температуры начала разложения полимера весьма актуальна в связи с тем, что ПТФЭ [12, 13] широко используется при модифицировании различных высоконаполненных модельных полимерных материалов, топлив и пиротехнических композитов в качестве добавок, оказывающих существенное улучшение закономерностей их горения.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовался фторопласт-4 марки ПН (ГОСТ 10007–80), в качестве наполнителя — оксид свинца (PbO) желтого цвета (ГОСТ 9199–77). По гранулометрическому составу оксид свинца состоит из частиц размером до 20 мкм на 85–90%, 10–15% приходится на частицы размером менее 5 мкм. Удельная поверхность порошка оксида свинца $2.4\text{--}2.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Содержание порошка PbO в полимерной матрице составляло 5, 10, 20 мас% (1.4,

2.9, 6.3 об% соответственно). Образцы композита диаметром 10 мм, высотой 7–10 мм изготавливали смешением порошкового фторопласта с наполнителем в высокооборотистом смесителе с последующим прессованием при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ и давлении 50–55 МПа с дальнейшим спеканием при $370 \pm 5^\circ\text{C}$. Время выдержки при спекании на воздухе составляло 2 ч. Рентгенофазовые исследования диаметральных срезов термообработанных цилиндрических фторопластовых образцов (РФА) проведены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS с установленной геометрией по Брэггу–Брентано ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, высокоскоростной позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, шаг сканирования 0.021°). Дифрактограммы исходных компонентов (C_2F_4)_n и PbO для фторопластовых композиций соответствовали данным из ICDD PDF-2 Data Base (Cards N 00-047-2217, 00-038-1477).

Обсуждение результатов

Снимки диаметральных срезов термообработанных заготовок с различным процентным содержанием оксида свинца (5, 10, 20 мас% PbO) в матрице из фторопласта представлены на рис. 1. На цилиндрических срезах образцов с содержанием 10 и 20 мас% PbO четко выделяется центральная часть черного цвета, увеличивающаяся с повышением концентрации. Наружная область имеет красно-розовый цвет и тонкий промежуточный слой более светлого цвета между ними. Центральная часть среза образца при 5 мас% PbO проявляется нечетко, при этом другие зоны увеличены. Прессованные образцы, полученные из смеси ПТФЭ и PbO , представляют собой обычную механическую смесь исходных компонентов [8]. В процессе нагрева наблюдается изменение состава композита, что видно на дифрактограмме наружных участков спеченных образцов. На всех дифрактограммах наряду с линиями, характерными для полимерной матрицы и оксида свинца, присутствуют рефлексы $\text{Pb}_2\text{F}_2\text{O}$ (рис. 2). Рентгенофазовый анализ (РФА) промежуточной области образцов показал дальнейшее изменение состава композита. На дифрактограмме наряду с линиями, характерными для полимера, PbO и $\text{Pb}_2\text{F}_2\text{O}$, присутствуют рефлексы PbF_2 (рис. 3).

При температуре спекания в объеме образцов наблюдается образование новых фаз, содержащих фтор, что может свидетельствовать о деструкции полимера. Данные реакции с образованием новых соединений могут протекать только при наличии свободного фтора. Полученные результаты не согласуются с литературными данными о деструкции ПТФЭ. Согласно

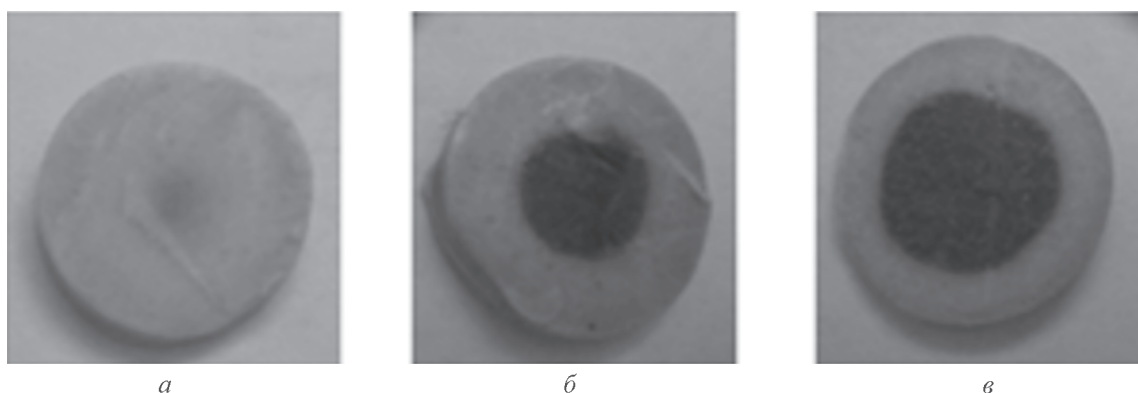
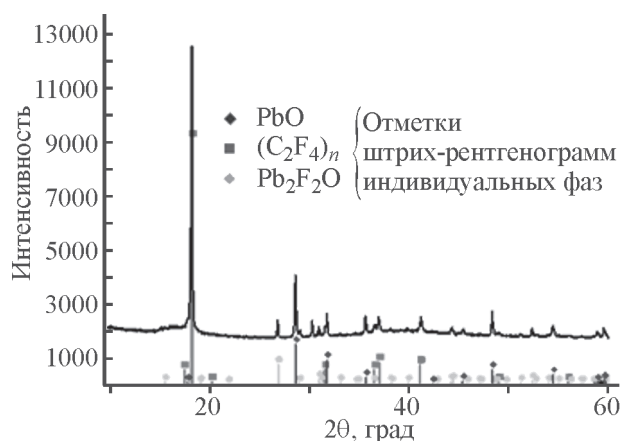
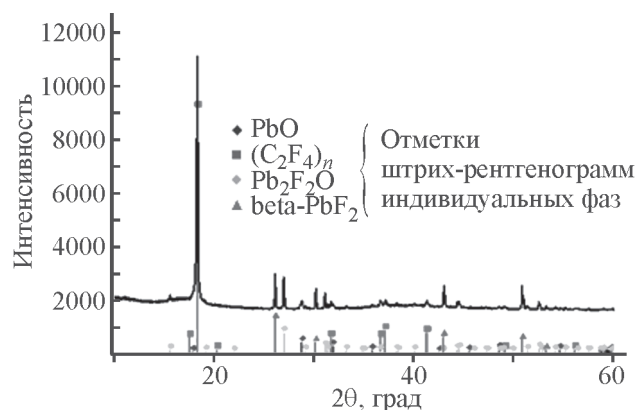


Рис. 1. Диаметральные срезы термообработанных образцов.

a — 5 мас% PbO + 95 мас% ПТФЭ, *б* — 10 мас% PbO + 90 мас% ПТФЭ, *в* — 20 мас% PbO + 80 мас% ПТФЭ.

Рис. 2. Дифрактограмма наружного участка термообработанного образца 20 мас% PbO + 80 мас% ПТФЭ при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

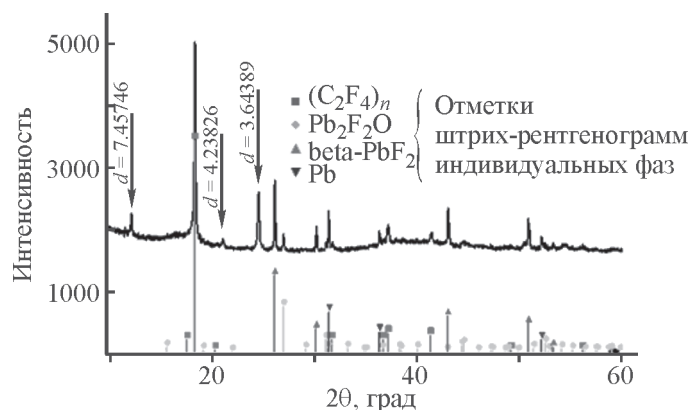
исследованиям [14] количество выделяющихся газобразных продуктов при 200–425°C так мало, что не

Рис. 3. Дифрактограмма среднего участка термообработанного образца 20 мас% PbO + 80 мас% ПТФЭ при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

удается полностью идентифицировать их. При 300°C потеря массы ПТФЭ составляет всего $0.0002\% \cdot \text{ч}^{-1}$, нагревание при 390°C не дает потери массы в течение многих часов.

На РФА центральной области образцов кроме уже известных соединений присутствуют рефлексы свинца, при этом не наблюдаются рефлексы фазы оксида свинца (рис. 4).

Согласно полученным результатам можно предположить, что дисперсные частицы оксида свинца, находящиеся в тесном контакте с полимером в воздушной атмосфере при нагревании, выступают в качестве инициатора деструкции полимера по механизму разрыва связи C–F, в результате чего образуются новые соединения $\text{Pb}_2\text{F}_2\text{O}$ и PbF_2 , расположенные по всему объему образца. Данные реакции протекают без повышения температуры, о чем свидетельствуют термогравиметрические показатели [8] на термоанализаторе Netzsch STA 449C до температуры 400°C. На дериватограмме образца с 20 мас% PbO + 80 мас%

Рис. 4. Дифрактограмма сердцевинки термообработанного образца 20 мас% PbO + 80 мас% ПТФЭ при температуре $370 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

ПТФЭ наблюдается один пик, соответствующий температуре плавления полимера. Других изменений, в том числе изменения массы, в образце после плавления матрицы не наблюдалось. Следует отметить, что порошки оксида свинца выступают в роли инициатора деструкции ПТФЭ только при нагреве в воздушной атмосфере, поскольку известно, что при спекании данных образцов в аргоне или в восстановительной атмосфере данный эффект не проявляется [15].

Наряду с обнаруженными соединениями наблюдается также образование новой фазы в виде Pb, которая расположена в центральной области образца. Можно предположить, что в середине образца создаются условия для дальнейшей деструкции полимера по основной молекулярной цепи — по механизму разрыва связи C—C. Косвенным подтверждением разрыва связи C—C можно считать появление трех пиков на рис. 4, неидентифицируемых в базе данных. Вероятно, это продукты дальнейшего распада полимера. Факт образования фазы свинца в середине полимерной матрицы может подтверждать предположение о возможном самовозгорании металлического порошка. Для высокодисперсных порошков металлов основным механизмом воспламенения является спонтанное ускоряющееся окисление чистой поверхности металла в потенциально окисляющей атмосфере [16, 17], поэтому предположение о самовозгорании порошка свинца логично в том случае, когда он не находится в полимерной матрице, поскольку каждая частица образовавшегося металлического наполнителя отделена друг от друга слоем полимера. При этом процесс самовозгорания может быть только в том случае, когда будет достигнута определенная критическая масса. Отсутствие процесса самовозгорания частиц свинца для композита с наполнением до 20 мас% можно объяснить недостаточной критической массой наполнителя.

Выводы

Рентгенофазовый анализ фторопластовых образцов с оксидом свинца, наполненных до 20 мас%, показал, что в процессе нагрева и термообработки в воздушной атмосфере наблюдается термохимическое взаимодействие полимера с неорганическим наполнителем с образованием новых соединений Pb_2F_2O и PbF_2 . Наряду с этим в центре образца создаются условия для восстановления оксида свинца до металла. С повышением процентного содержания оксида свинца увеличивается площадь центральной области образца, в которой наблюдается фаза свинца. Образование частиц свинца подтверждает предположение о возможном его возгорании во фторопластовой матрице в случае дальнейшего повышения концентрации ок-

сида свинца. Однако для возгорания частиц свинца необходимо достаточное количество воздуха, поступлению которого препятствует полимерная матрица, поэтому реакции взаимодействия политетрафторэтилена с оксидом свинца в спрессованных образцах при нагревании на воздухе требуют дальнейших уточнений и более детальных исследований.

Работа выполнена в рамках госзадания БИП СО РАН и при поддержке госзадания Минобрнауки РФ, проект №9.7667.2017/БЧ, проект № 9.11221.2018/11.12.

Список литературы

- [1] Панишин Ю. А., Малькевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 238 с.
- [2] Пат. РФ 2100702 (опубл. 1997). Способ уничтожения органических отходов.
- [3] Пат. РФ 2497846 (опубл. 2013). Способ утилизации отходов политетрафторэтилена.
- [4] Бекер С., Дерре Р. // Рос. хим. журн. М.: Наука, 1993. Т. 37. № 3. С. 29–33.
- [5] Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс. Л.: Химия, 1987. С. 39–48.
- [6] Pratt G. C. // Lubrication and lubricants / Ed. E. R. Bruithwaite. Amsterdam; London; New York: Elsevier Publ. Co., 1967. P. 377–426.
- [7] Рогов В. Е., Корнопольцев Н. В., Могнонов Д. М., Аюрова О. Ж., Максанова Л. Д. // Трение и износ. 2001. Т. 22. № 1. С. 104–108.
- [8] Рогов В. Е., Цыренова Г. Д., Перевалов А. В., Бохоева Л. А. // Хим. технология. 2016. № 10. С. 446–452.
- [9] Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. / Под ред. А. Н. Баратова, А. Я. Корольченко. Кн. 1–2. М.: Пожнаука, 2004. Ч. 1. 713 с.; Ч. 2. 774 с.
- [10] Рогов В. Е., Цыренова Г. Д., Черский И. Н. // Трение и износ. 2009. Т. 30. № 4. С. 390–395.
- [11] Crystals with the Fluorite Structure / Ed. by W. Hayes. Oxford: Clarendon Press, 1974. 448 p.
- [12] Русин Д. Л., Синявский Н. Н. // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. Т. 25. № 12 (128). С. 86–91.
- [13] Русин Д. Л., Синявский Н. Н., Евланов М. П. // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. Т. 24. № 3 (108). С. 69–74.
- [14] Брык М. Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. 192 с.
- [15] Рогов В. Е. // Вестн. машиностроения. 2010. № 7. С. 53–58.
- [16] Злобинский Б. М., Иоффе В. Г., Злобинский В. В. Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов. М.: Metallurgy, 1972. 264 с.
- [17] Асеев Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.