

Л.В.ПЕЛИК, канд. техн. наук
(Львівська комерційна академія)

Оцінювання термічної стійкості фільтрувальних поліефірних матеріалів методом диференціальної термогравіметрії

Вступ. Диференціальна термогравіметрія (диференціальний термогравіметричний аналіз, ДТГ-аналіз) є одним із високоінформативних комплексних термічних методів дослідження складних за хімічною природою та фазовою ознакою багатокомпонентних систем. Метод ДТГ широко використовують у вивченні термічної стійкості полімерів та матеріалів на їхній основі [1-2]. ДТГ-аналіз належить до неізотермічних методів дослідження і полягає у вивченні властивостей об'єкта дослідження за умов програмованої зміни температури в часі, що дає змогу одночасно реєструвати весь комплекс фізичних, хімічних та термохімічних перетворень, які відбуваються в системі залежно від температури [3].

За значного підвищення температури енергія руху атомів і молекул може перевищити енергію внутрішньомолекулярних зв'язків, тоді наступить процес термічної деструкції полімеру, що призведе до незворотніх змін у структурі волокон та їхніх властивостей і відповідно фільтрувальних матеріалів. Можна виділити три області деформації матеріалу від температури, які мають різний характер: із підвищенням температури розвивається деформація (I область), яка у разі переходу фільтрувального матеріалу у високоеластичний стан майже не змінюється (II область); подальше підвищення температури призводить до інтенсивного розвитку деформації матеріалу, яка є вже наслідком терморозпаду матеріалу (III область).

Постановка завдання. Метою роботи було дослідження термічної стійкості тканих і нетканих фільтрувальних поліефірних матеріалів.

Об'єкти та методи дослідження. Для проведення дослідження використано фільтрувальні тканини (вар.1 та вар.2) та фільтрувальні неткані полотна (вар.11 та вар.12) із використанням поліефірних волокон. Фільтрувальні поліефірні тканини виготовляли за основою та утоком із поліефірної пряжі (волокно поліефірне нефарбоване 100%) лінійної густини 29 текс₂ із обробленням: вар.1 – термічна стабілізація, вар.2 – сирове. Фільтрувальні неткані полотна виготовляли із поліефірної пряжі (волокно поліефірне нефарбоване 100%) лінійної густини 0,44 текс і каркаса (тканина поліефірна полотняного переплетення із поверхневою густиною 95 г/м² та лінійною густиною нитки 50 текс) із способом виготовлення: вар.11 – одностадійний голкопробивний, вар.12 – тристадійний голкопробивний.

Дослідження термічної стійкості фільтрувальних матеріалів проводили за допомогою дериватографа системи Паулік-Паулік-Ердей Q-1500D в температурному інтервалі 20-700 °С, за швидкості нагрівання – 10 К/хв. Вибрана чутливість каналів становила: ТГ-каналу – 100 мг/250 мм діаграмною стрічки; ДТА-каналу – 100(250) μВ/250 мм діаграмною стрічки; ДТГ-каналу – 500 μВ/250 мм діаграмною стрічки. Як еталон використовували – α-Al₂O₃ (корунд), прокалений за температури 1100 °С. Маса зразка в усіх випадках була однаковою і рівною 100-105. Дослідження проводили у відкритих корундових тиглях у повітряній атмосфері. Для зменшення впливу флуктуацій температурного поля печі термоелемент разом з тиглями ізолювали від атмосфери печі за допомогою кварцового стаканця.

Результати термогравіметричних досліджень подавали графічно у вигляді термограм (дериватограм) – сукупності кривих, які описують залежності маси зразка (ТГ-крива), швидкості втрати маси (ДТГ-крива) та різниці температур зразка та еталона (ДТА-крива) від часу та температури.

Результати та їх обговорення. На рис.1 та 2 наведено термограми двох видів фільтрувальної тканини (вар.1 та вар.2) на основі поліефірного волокна (поліетилентерефталату) – продукту поліконденсації терефталевої кислоти і етиленгліколю. Мономерну ланку ПЕТФ-полімеру можна представити формулою:

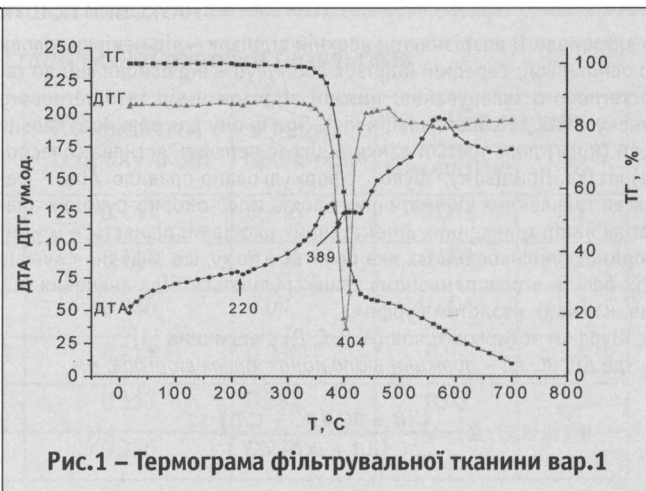
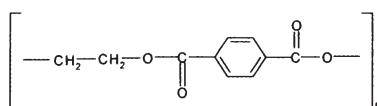


Рис.1 – Термограма фільтрувальної тканини вар.1

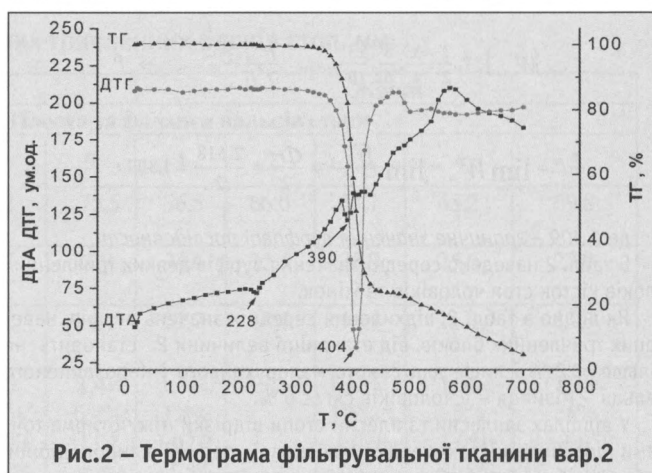


Рис.2 – Термограма фільтрувальної тканини вар.2

Аналізуючи рис.1 та 2, можна зазначити, що одержані термограми досліджуваних зразків фільтрувального матеріалу на основі поліефірних волокон (вар.1 та вар.2) за умов динамічного нагріву із заданою швидкістю (10 К/хв) поводять себе однаково.

Тут і в подальшому на термограмі нанесено ТГ-, ДТА- та ДТГ-криві. Ординати ДТА- та ДТГ-кривих виражено в умовних одиницях. ТГ-криву подано у вигляді залежності маси зразка (у відсотках від початкової) від температури. На це, в першу чергу, вказує подібність одержаних ДТГ-, ТГ- та ДТА – кривих. На ДТА-кривій фіксується слабо виражений ендотермічний максимум за температури 220 °С для вар.1 та 228 °С для вар.2. З даних ТГ- та ДТГ-кривих видно, що в цьому температурному інтервалі маса досліджуваних зразків залишається сталою.

Отже, можна дійти висновку, що ці слабо виражені ендотермічні максимуми відповідають деяким фізичним процесам, які супроводжуються поглинанням енергії (тепла) без зміни маси зразка. Найбільш імовірно, що у даному випадку на ДТА-кривій фіксується процес плавлення полімерної основи – поліетилентерефталату (температура плавлення ПЕТФ $T_{пл} = 240$ °С) [4].

За температури 389-390 °С на ДТА-кривих досліджуваних тканих зразків фіксується ще один ендотермічний максимум. Оскільки температурне положення цього ДТА-максимуму співпадає з початком інтенсивного зменшення маси зразка, то можна вважати, що поява цього високотемпературного ендотермічного ДТА-максимуму пов'язана з процесами термічного руйнування хімічної структури полімеру.

Температурні та конверсійні параметри термічної деструкції досліджуваних тканин зведено у таблицю. В даній таблиці наведено температуру початку фіксованої втрати маси $T_{поч}$; температури, що відповідають положенню основного та додаткового ДТГ-максимумів ($T_{ДТГ, осн}$, $T_{ДТГ, дод}$); температури фіксованих ДТА-максимумів ($T_{ДТА, 1}$, $T_{ДТА, 2}$); коефіцієнти конверсії α_T (втрати маси, в %), що відповідають температурному інтервалу видалення вологи α_{100} , температурі основного високотемпературного ДТГ-максимуму ($\alpha_{ДТГ}$), та втрати маси за фіксованих максимальних температурах 600 та 700 °С (α_{600} та α_{700}).

Температурні та конверсійні параметри термічної деструкції досліджуваних фільтрувальних поліефірних матеріалів

Варіант зразка	Температурні та конверсійні параметри термічної деструкції								
	$T_{поч}$, °C	$T_{дп. осн}$, °C	$T_{дп. дол.}$, °C	$T_{дп. 1}$, °C	$T_{дп. 2}$, °C	$\alpha_{100\%}$, %	$\alpha_{дп. осн}$, %	$\alpha_{600\%}$, %	$\alpha_{700\%}$, %
1	340	404	—	220 (ендо)	389 (ендо)	0	48,7	88,2	96,0
2	335	404	—	228 (ендо)	390 (ендо)	0	51,3	86,7	95,3
11	334	396	—	222 (ендо)	382 (ендо)	0	47,0	92,6	—
12	334	398	—	215 (ендо)	380 (ендо)	0	53,6	92,2	—

Температура початку втрати маси $T_{поч}$ для обох зразків спостерігається за 335-340 °C (значення $T_{поч}$ визначено за ТГ-кривою методом дотичних).

В області 350-450 °C відбувається інтенсивне зменшення маси зразків, що пов'язано з процесами глибокого руйнування полімерної основи волокон з виділенням газоподібних продуктів. Максимальна швидкість втрати маси обох зразків спостерігається за температури 404 °C. Втрата маси за цієї температури ($\alpha_{дп. осн}$) для вар.1 менша та становить 48,7%, у вар. 2—51,3 %. Це пояснюється тим, що поліефірна тканина вар.1 піддавалася термічній стабілізації. В дослідженому температурному інтервалі 20-700 °C відбувається практично повне руйнування полімерної основи. Втрата маси обох зразків за температури 700 °C α_{700} становить 95-96 % (87-88 % за температури 600 °C). Все це свідчить про те, що досліджені зразки фільтрувальних тканин на основі поліефірних волокон характеризуються відносно невисокою термічною стійкістю.

На рис. 3 і 4 – термограми двох зразків фільтрувального нетканого матеріалу на основі поліетилентерефталату – вар.11 та вар.12.

Із наведених рис.3 та 4 можна зробити висновок про повну ідентичність термограм цих досліджуваних зразків не тільки за формою, а й за кількісними параметрами ДТА-, ТГ- і ДТГ-кривих. Більше того, термограми досліджуваних нетканних зразків вар.11 та вар.12 практично не відрізняються від термограм досліджуваних тканинних зразків вар.1 та вар.2.

Це свідчить про те, що термічна стійкість цих фільтрувальних матеріалів на основі поліетилентерефталату визначається хімічною природою полімерної основи. Деяке зміщення положення ДТА- та ДТГ- максимумів нетканних зразків вар.11 та вар.12 у бік нижчих температур щодо аналогічних параметрів тканинних зразків вар.1 та вар.2 не є значимим і не виходить за межі експериментальної похибки ± 5 К оцінки характеристичних температур.

Як видно з даних, наведених у таблиці, максимальна швидкість втрати маси нетканних матеріалів вар.11 та вар.12 спостерігається за температури 396 –398 °C. Втрата маси за цієї температури ($\alpha_{дп. осн}$) для вар.12 більша та становить 53,6%, у вар. 11—47 %. Це пояснюється тим, що нетканний матеріал вар.12 виготовляли тристадійним голкопробивним способом виробництва. Досліджувані зразки поліефірних фільтрувальних нетканних матеріалів вар.11 та вар.12 під час нагрівання до максимальних температур (600-700 °C) відзначаються більшою втратою маси, порівняно із поліефірними тканинами вар.1 та вар.2. Так, у досліджуваних нетканних матеріалах (вар.11 та 12) показник втрати маси $\alpha_{т}$ за температури 600-700 °C є вищий і становить 92,2–92,6%, ніж у фільтрувальних тканинах (вар.1 та вар.2) – 88,2–86,7% відповідно.

Відомо, що термічна стійкість полімерних матеріалів залежить не тільки від хімічної природи (міцності хімічних зв'язків) полімерної основи, а й деякою мірою також від молекулярної маси і молекулярно-масового розподілу, ступеня кристалічності полімерної матриці та інших чинників [5], які значною мірою визначаються особливостями технологічного процесу одержання полімеру та умовами формування поліефірного волокна.

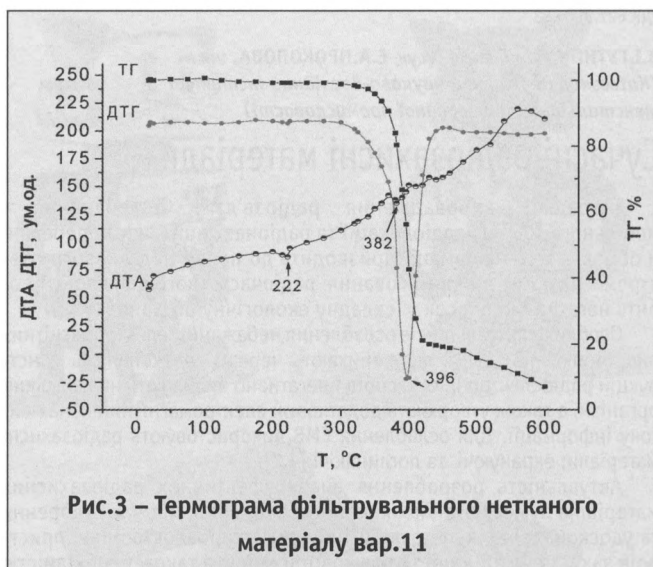


Рис.3 – Термограма фільтрувального нетканого матеріалу вар.11

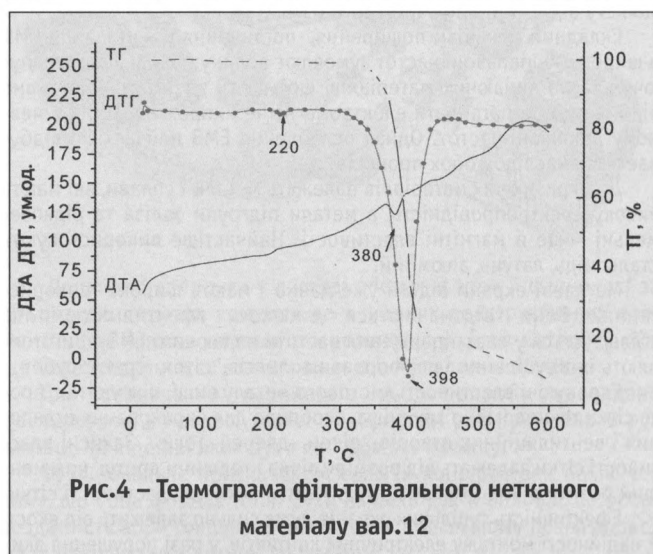


Рис.4 – Термограма фільтрувального нетканого матеріалу вар.12

Тому деяке збільшення втрати маси нетканних зразків вар.11 та вар.12, порівняно із досліджуваними тканинами вар.1 та вар.2, в області високих температур пов'язано з цими структурно-молекулярними і технологічними чинниками.

ВИСНОВКИ

1. Проведені дослідження свідчать, що досліджувані зразки поліефірних фільтрувальних нетканних матеріалів вар.11 та вар.12 під час нагрівання до максимальних температур (600-700 °C) відзначаються більшою втратою маси, порівняно із поліефірними тканинами вар.1 та вар.2, що пов'язано із структурно-молекулярними і технологічними чинниками.

2. Термічна стійкість фільтрувальних тканинних і нетканних матеріалів на основі поліетилентерефталату визначається хімічною природою полімерної основи. У дослідженому температурному інтервалі 600-700 °C відбувається практично повне руйнування полімерної основи, що призводить до невисокої термічної стійкості цих матеріалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. К.В.Запунная. Возможности исследования процессов синтеза и деструкции полимеров по данным дериватографических измерений. /в сб. Новые методы получения и исследования полимеров. Киев, Наукова думка. 1978. С.184-203.
2. С.А.Павлов, И.В.Журавлева, Ю.И.Толчинский. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. – М.:Химия. 1983. 120 с.
3. Дериватограф системы Ф.Паулик, Й.Паулик, Л.Эрдей. Теоретические основы. Будапешт, 1974. 146 с.
4. Справочник по физической химии полимеров, т. 2. 1984, К.: Наукова думка. С.170
5. К.У. Бюллер. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.:Химия, 1984.-105бс.

Одержано 22.04.2010