

На правах рукописи



Кантаев Александр Сергеевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И КОМПОЗИТОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск-2013

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, академик РАН
Бузник Вячеслав Михайлович

Официальные оппоненты: Кондрашов Эдуард Константинович
доктор технических наук, профессор
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, Главный научный
сотрудник

Блазнов Алексей Николаевич
доктор технических наук, доцент,
БТИ АлтГТУ, профессор кафедры Машины и
аппараты химических и пищевых производств

Ведущая организация: Открытое акционерное общество
«ГалоПолимер Пермь»

Защита состоится «27» июня 2013 года в 12³⁰ часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.004.08 в Бийском технологическом институте (филиале) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (БТИ АлтГТУ) по адресу: 659305, Алтайский край, г. Бийск, ул. Трофимова, 27.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Бийского технологического института (филиала) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

Автореферат разослан: «24» мая 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.В. Шалунов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фторполимерные материалы - полиолефины с частичным или полным замещением водорода на фтор. Они обладают набором удивительных свойств, нехарактерных для углеводородных полимеров, в частности базовый фторполимер – политетрафторэтилен (ПТФЭ) проявляет высокую химическую и термическую стойкостью, имеет великолепные электроизоляционные свойства, рекордно низкий коэффициент трения, прекрасные водоотталкивающие характеристики, он не стареет, относится к категории биоинертных. Этот набор свойств и предопределил широкое применение ПТФЭ в различных отраслях: атомная и химическая промышленность; авиакосмическая отрасль; электроника и электротехника; машиностроение, включая авто- и судостроение; спорт, медицина; бытовая техника. В настоящее время материал промышленно производится в объеме более 100 тысяч тон в год под различными торговыми марками (тефлон, фторопласт-4 и др.). Общий объем рынка фторполимеров составляет более 2.5 миллиардов долларов США, и имеет устойчивый рост 5-7% в год.

ПТФЭ, наряду с достоинствами обладает и рядом недостатков, в частности, большое число отходов при получении изделий из заготовок (иногда до 50%). Сложности повторного передела ПТФЭ отходов и их утилизации, приводят к экологическим и экономическим проблемам, которые пытаются решить различными способами. Усилиями исследователей из Института химии ДВО РАН (г. Владивосток) был разработан метод получения ультрадисперсных порошков ПТФЭ пиролитическим переделом промышленных отходов, позволивший получать высокотехнологичный продукт (материал «Форум»), нашедший применение в качестве ресурсосберегающих добавок в моторных и трансмиссионных маслах. Одно из несовершенств разработанного метода – низкий выход ультрадисперсного порошка, что удорожает продукцию. Вследствие этого возникает потребность совершенствования технологии пиролитического передела с использованием дополнительных химических и технологических приемов.

Другой проблемой ПТФЭ является низкая износостойкость материала, одним из способов её устранения - создание композитных материалов на основе ПТФЭ с введением с использованием различных неорганических наполнителей. В силу особенностей строения ПТФЭ (нерастворимость в большинстве растворителей, высокая вязкость расплава полимера), получение композитов с равномерным распределением наполнителя сталкивается со значительными технологическими сложностями, которые усугубляются при переходе к наноразмерным наполнителям. В этой связи возникает необходимость в поиске нетрадиционных подходов получения композитов на основе ПТФЭ.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 11-03-12099. «Создание высокоэффективных технологий производства ультрадисперсных порошковых продуктов политетрафторэтилена, включая нанокompозиты».

Целью работы является изучение процессов термического разложения ПТФЭ в присутствии неорганических фторидов, для разработки технологии получения ультрадисперсных порошков из промышленных отходов и разработки способов получения композитов из газообразных фторуглеродных продуктов пи-

ролиза полимера.

Для достижения цели, требуется решить **следующие задачи**:

1. Исследовать процессы термического разложения ПТФЭ в присутствии ряда неорганических фторидов с низкой температурой разложения и конденсации ультрадисперсного порошка из газообразных фторуглеродных продуктов, полученных пиролизом ПТФЭ.
2. Выявить типы неорганических фторидов, их концентрации и технологические условия для определения эффективных режимов переработки отходов ПТФЭ методом термодеструкции.
3. Исследовать микроскопическое строение и свойства синтезированных ультрадисперсных порошков ПТФЭ набором физико-химических методов.
4. Разработать способ получения композитов из газовой фазы продуктов пиролиза ПТФЭ и неорганических фторидов и исследовать строение и свойства полученных продуктов.
5. Разработать и создать лабораторное и пилотное технологическое оборудование для проведения исследований и опытной наработки продуктов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено влияние состава шихты ПТФЭ и фторидов аммония на кинетику термического разложения и процессов конденсации ультрадисперсных порошковых продуктов.
2. Выявлены технологические условия, обеспечивающие повышения эффективности передела ПТФЭ методом термической деструкции.
3. Изучены особенности молекулярного строения и свойств, полученных ультрадисперсных порошков ПТФЭ.
4. Впервые предложен, исследован и научно обоснован газофазный способ создания композиционных материалов молекулярного смешивания на основе ПТФЭ и внедренных в него фторидов и оксидов кремния и титана.
5. Определены закономерности выхода композиционных материалов на основе ПТФЭ и внедренных в него неорганических компонентов в зависимости от соотношения исходных компонентов в шихте.
6. Разработан и запатентован способ позволяющий разработать промышленную технологию переработки ПТФЭ методом перегонки его в среде газообразных фтористого водорода и аммиака с выходом продукта в твёрдую фазу более 60 %, что в разы больше по сравнению с используемыми в настоящее время технологиями.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработана методика получения ультрадисперсных порошков ПТФЭ из его отходов с использованием в качестве добавки, увеличивающей выход полезного продукта, ряда фтораммонийных солей. Получен ряд зависимостей выхода дисперсного порошка ПТФЭ от концентраций фтораммонийных солей в исходных шихтах.

Разработан метод, позволяющий регенерировать отходы ПТФЭ с выходом в полезный продукт до 60 % от исходного сырья, что обеспечивает создание эффективной технологии переработки промышленных отходов ПТФЭ. Регенериро-

ванный ультрадисперсный порошок ПТФЭ может применяться в качестве ресурсосберегающей добавки к машинным маслам, обеспечивающей повышение эффективности работы различных механизмов, повышению трибологических и протекторных характеристик. Композиционный материал на основе ПТФЭ и TiO_2 может применяться в качестве пигментной добавки в лакокрасочные материалы, что предположительно увеличит их химическую стойкость. Композиционный материал на основе ПТФЭ с введенными в него фторидами и оксидами имеет перспективу применения при изготовлении прессования деталей, используемых в узлах трения.

Все предложенные методы отличаются простотой аппаратного оформления и возможностью организации многотоннажного производства.

Объектом исследования являются смеси различного соотношения отходов ПТФЭ и фторида, гидродифторида аммония, фтораммонийных комплексных солей титана и кремния. Все исследуемые объекты получены в Национальном исследовательском Томском политехническом университете на кафедре «Химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов (№43)».

Исследования проводились методами ИК-спектроскопии, термического анализа, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и кинетические исследования проведены в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Измерения спектров КР выполнены в Институте химии ДВО РАН.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты дифференциально-термических анализов и кинетических исследований термического разложения ПТФЭ и смесей, состоящих из ПТФЭ с добавлением NH_4F , NH_4HF_2 , $(NH_4)_2SiF_6$ и $(NH_4)_2TiF_6$ и процессов получения ультрадисперсных порошков из газообразных продуктов пиролиза.
2. Разработка физико-химических закономерностей внедрения фторидов и оксидов кремния и титана в ПТФЭ, обеспечивающих создание композитов из газофазных фторуглеродных продуктов пиролиза.
3. Результаты исследований микроскопического строения и свойств, полученных ультрадисперсных порошков, включая композиты, полученные пиролизом смесей ПТФЭ с неорганическими фторидами.
4. Разработка универсальной аппаратно-технологической схемы процесса получения композитов системы TiO_2 или SiO_2 и ПТФЭ, а также применимой для регенерации отходов ПТФЭ.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, отработке методик измерений, выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, разработке и создании исследовательского и производственного оборудования, личном участии в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации докладов и статей.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных химических и инструментальных методов анализа с применением сертифицированных методик и оборудования, соответствием теоретических рас-

четов результатам экспериментальных работ, а также успешной практической реализацией разработанного способа.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлены на международных, всероссийских и отраслевых научно-технических и научно-практических конференциях: Ежегодная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения» – Северск, 2008; Международная научно-практическая конференция «15 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных» – Кемерово-Томск, 2009; Первая всероссийская научно-практическая конференция «Фторидные технологии, всероссийская научно-практическая конференция» – Томск, 2009; Международная научно-практическая конференция «16 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных» - Волгоград, 2010; V международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» – Томск, 2010; Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии» – Казань, 2010, II Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений» – Томск, 2010; VIII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» – Томск, 2011; XII Международная конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск, 2011.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 5 статьях входящих в перечень рецензируемых журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 20 тезисах докладов в Международных и Российских конференциях. По результатам работы получено 2 патента Российской Федерации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы (151 источника). Материал работы изложен на 165 страницах, включая 74 рисунка, 23 таблицы.

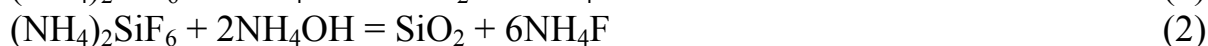
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, изложены цели диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора в исследования.

В первой главе приведен обзор литературных источников. Представлен аналитический обзор рынка фторполимеров, мировое производство и потребление, рассмотрены сферы использования фторполимеров. По литературным данным выяснено, что наиболее широко производимым, перерабатываемым и применимым фторполимерным пластиком является политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт-4). Рассмотрены существующие способы производства фторопластов и основные способы переработки фторополимерных отходов. Выявлено, что в настоящее время отсутствует современный способ переработки отходов ПТФЭ. Разработаны предпосылки выбора способа переработки.

Согласно литературному поиску сделано предположение, что при добавлении газообразного NH_3 в газовую фазу продуктов термолитиза ПТФЭ, должно происходить увеличение выхода в конечный продукт – фторполимерный порошок (ФПП) при охлаждении, конденсации и обратной полимеризации газов. Это произойдет вследствие того, что непредельные фторуглероды легко взаимодействуют с нуклеофилами, например, в нашем случае, с газообразным аммиаком. Аналогично, что добавление фтораммонийных солей титана и кремния в политетрафторэтилен при термическом разложении вызовет также увеличение выхода фторполимерного порошка в полезный продукт ФПП.

При использовании фтораммонийных солей таких, как $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и смешении их с ПТФЭ в газообразном состоянии произойдет внедрение неорганической составляющей в цепочку ПТФЭ, либо произойдет образование нового соединения по нуклеофильному механизму. При обработке таких материалов аммиачной водой произойдет взаимодействие неорганической составляющей с аммиаком, образованием TiO_2 и SiO_2 (1) и (2) внутри фторполимерной цепи.



Во **второй главе** приведено подробное описание методики экспериментов, приведена схема лабораторной установки (рисунок 1) и ее описание.

Внутри реторты помещались навеска ПТФЭ и добавка фтораммонийных комплексных солей. Соотношение ПТФЭ и добавки варьировалось в зависимости от условий эксперимента. Внутри емкости помещался 5 % раствор аммиака. Раствор интенсивно перемешивался. Емкость герметизировалась. Реактор нагревался от комнатной температуры до 550–580 °С. Время эксперимента зависело от выбранного компонента добавки.

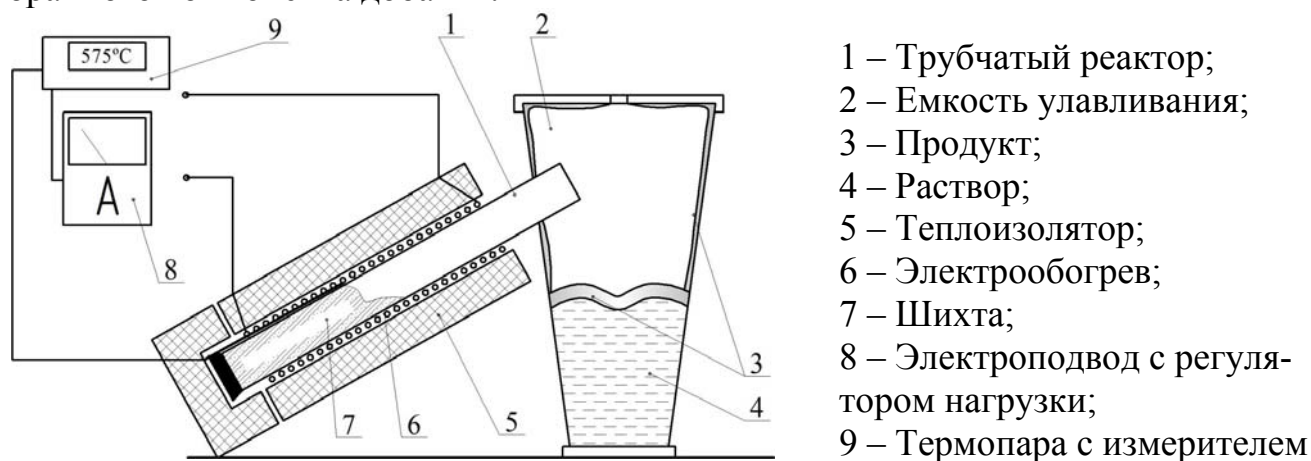


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки

Дано описание веществ, используемых в работе. Дана краткая характеристика приборов и методов анализа, используемых в работе.

Глава 3 посвящена разработке способа по переработке отходов ПТФЭ методом термического разложения с добавлением в исходную шихту NH_4F или NH_4HF_2 .

В рамках этой главы проведены структурные, термические исследования механических смесей из NH_4HF_2 с ПТФЭ и NH_4F с ПТФЭ при различных концентрациях неорганической составляющей в шихте. В результате кинетических и дериватографических исследований выбран интервал температур ведения процесса 550–580 °С.

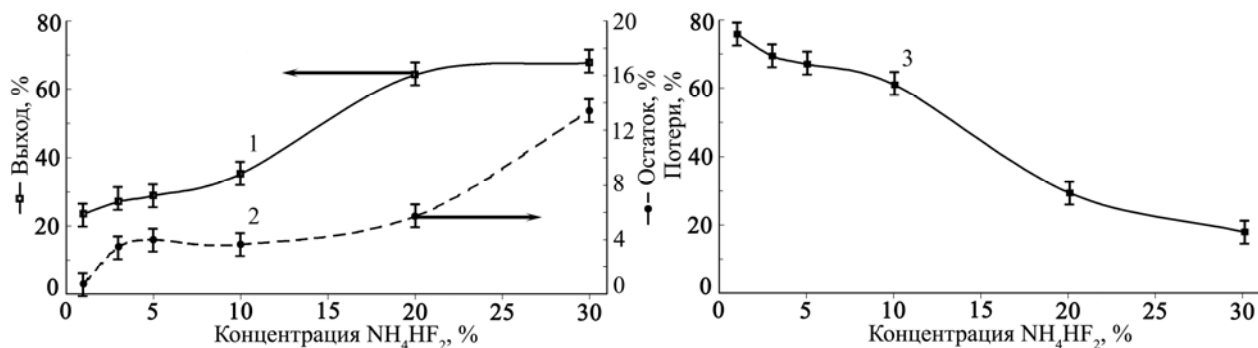
Сделаны выводы о влиянии вносимой неорганической компоненты на выход ФПП при проведении процесса термического разложения ПТФЭ при добавлении к нему NH_4HF_2 или NH_4F . Прослеживается следующая закономерность: при увеличении концентрации NH_4HF_2 или NH_4F в шихте, происходит увеличение выхода ФПП, при этом снижается количество газообразных потерь в окружающую среду.

При добавлении в исходную шихту ПТФЭ 20 % масс. NH_4HF_2 выход конденсированного ФПП составляет 64 % масс., по сравнению с известными способами 45 % масс. в случае NH_4F – 35 % масс.

Проведены структурные, термические исследования фторполимерного продукта (ФПП), синтезированного в результате процесса совместного термического разложения смесей из NH_4F с ПТФЭ и NH_4HF_2 с ПТФЭ при различных концентрациях неорганической составляющей в шихте.

Исследования проводились для смесей с составом 1, 3, 5, 10, 20, 30 %, масс. NH_4HF_2 и 99, 97, 95, 90, 80, 70 %, масс. ПТФЭ соответственно.

Определено, что конденсация ФПП (рисунок 2) из газовой смеси возгона NH_4HF_2 и продуктов термического разложения ПТФЭ зависит от исходного соотношения шихты загружаемой в реактор.



Зависимости выхода ФПП (1), образования остатка в реакторе (2) и количества потерь в виде газов (3) от концентрации гидроdifторида аммония
Рисунок 2 – Результаты опытов полученных на лабораторной установке

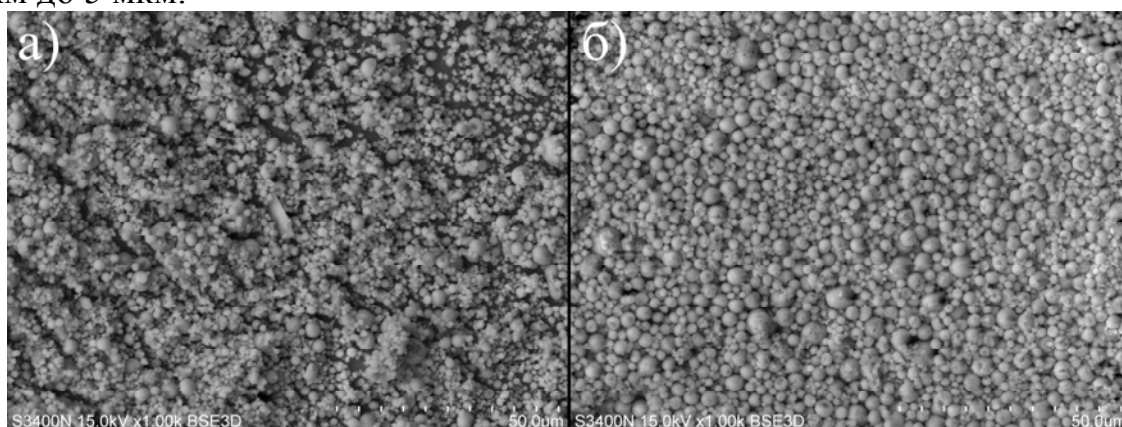
При увеличении в шихте концентрации NH_4HF_2 до 30 % обеспечивается выход полезного продукта (ФПП) в твердую фазу более 60 % масс. от исходной навески шихты (рисунок 2), а процент потерь в виде газов, немного более 20 % масс. (рисунок 2), но при этом остаток в реакторе составляет около 13 % масс. (рисунок 2). Понижение концентрации NH_4HF_2 до 20 % масс. сопровождается ростом потерь в виде газов до 30 % масс. (рисунок 2). Таким образом, определено, что наилучшее количество добавки NH_4HF_2 составляет 20 % масс, что обеспечивает максимальный выход полезного продукта (ФПП) – 64 % масс. от навески исходной шихты.

Для изучения формы и размера частиц проведены микроскопические исследования и получена характеристика функции радиального распределения частиц.

При анализе микрофотографий порошков ФПП (рисунок 3), полученных без добавления NH_4HF_2 и с добавкой его в исходную шихту установлено, что:

– в первом случае порошок состоит из разнородных частиц, присутствуют также частицы несферической формы. Частицы имеют размер от 0,5 мкм до 3 мкм и образуют между собой агрегаты с размерами от 3 мкм до 6 мкм. В свою очередь агрегаты с отдельными частицами и между собой образуют агломераты.

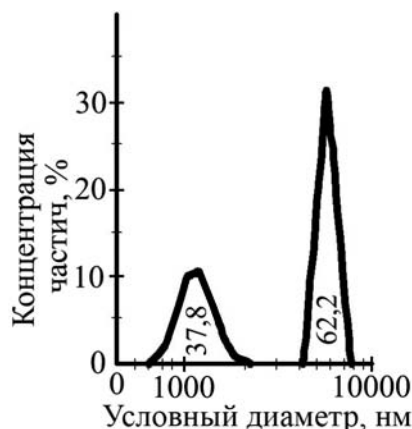
– во втором случае (для ФПП, полученных с добавлением 20 % масс.), NH_4HF_2 порошок состоит из разрозненных сферических частиц, размером от 0,5 мкм до 5 мкм.



а – ФПП без добавления NH_4HF_2 в исходную шихту; б – ФПП при добавлении 20 % масс NH_4HF_2 в исходную шихту

Рисунок 3 – Микрофотографии полученные на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400 N с увеличением в 1000 раз

Размеры также подтверждены результатами анализа функции радиального распределения частиц (рисунок 4), который, представляет собой диаграмму распределения частиц по размерам, значение среднего гидродинамического диаметра (Z-Average) частиц составил 3956 нм, что подтверждает высокую степень агломерации частиц образца.

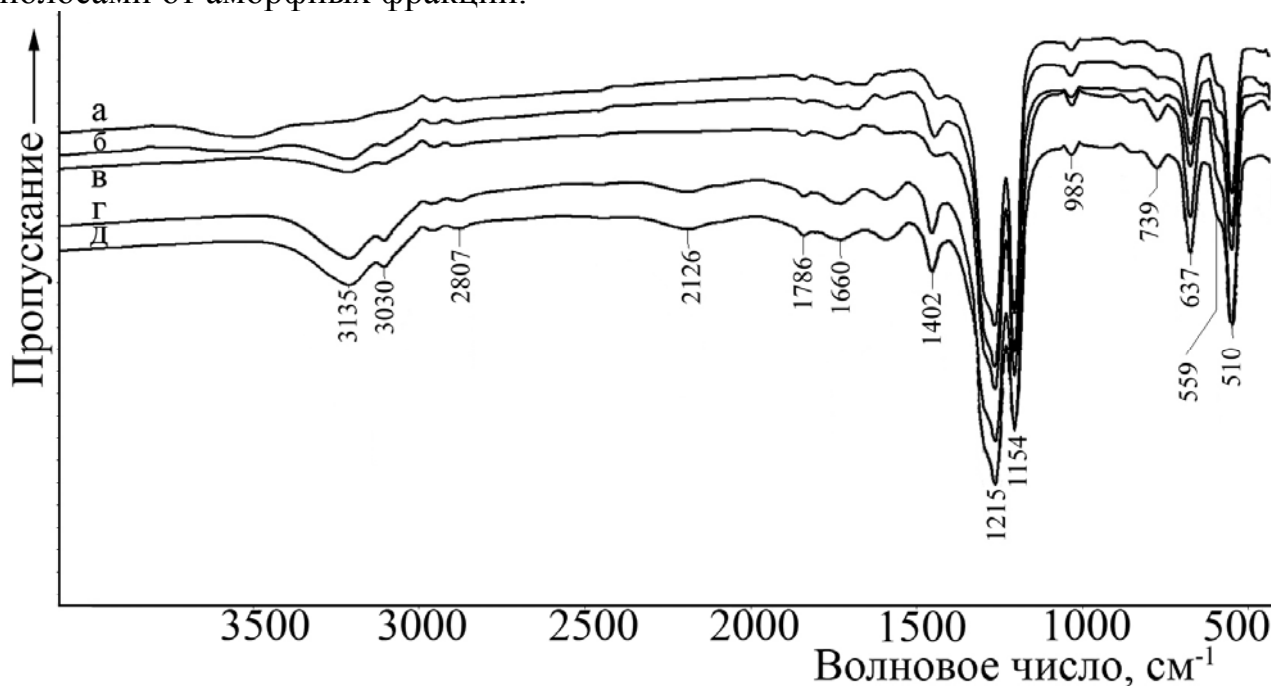


Значения диаметров: Пик 1 – 1077 нм; Пик 2 – 5590 нм

Рисунок 4 – Функция радиального распределения образца ФПП, полученного при добавлении 20% масс. NH_4HF_2

Коэффициент полидисперсности (Pdl) составил 0,633, что говорит о неоднородности размеров частиц образца, с преобладанием крупных составляющих.

Характерной особенностью ИК-спектров ФПП (рисунок 5) является наличие интенсивных полос со значениями волнового вектора: 505, 555, 625, 640, 1154, 1212 см^{-1} . Они связаны с колебаниями молекулярных группировок; с дефектами, вызванными изменением вращения спирали фторуглеродной макромолекулы; полосами от аморфных фракций.



ФПП полученные при добавлении NH_4HF_2 в исходную шихту:

а) 1%; б) 3%; в) 5%; г) 10%; д) 20% масс.

Рисунок 5 – ИК-спектрометрические исследования порошков ФПП

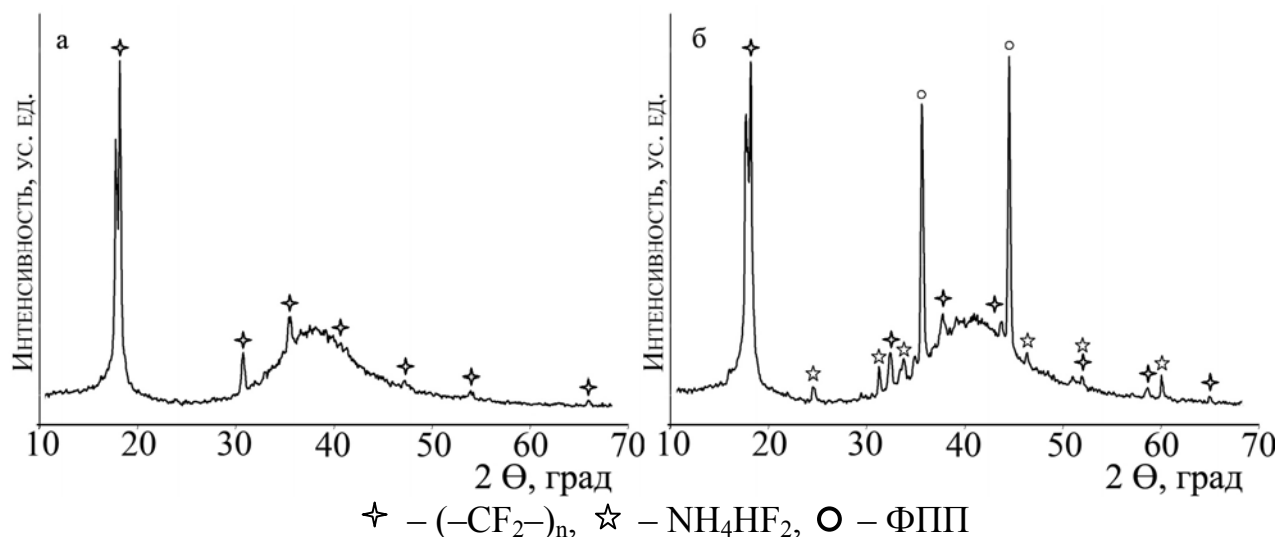
В образцах ФПП, полученных из шихты с малым содержанием добавки NH_4HF_2 , наблюдается спектр, имеющий полосы характерные в основном для фторполимерной цепи. Следует отметить наличие полос со значениями волнового вектора 985 см^{-1} и 1786 см^{-1} . Их следует отнести к колебаниям боковых трифторметильных группировок ($-\text{CF}_3$) и групп с двойной связью $-\text{CF}=\text{CF}_2$, характерных для низкомолекулярных фракций ПТФЭ. Полоса от концевых $-\text{CF}_3$ -групп, попадающая в диапазон 1100 – 1200 см^{-1} , маскируется основными полосами спектра и её не удается регистрировать. Отметим, что эти фракции наблюдаются в образцах как с малой, так и большой концентрацией добавки NH_4HF_2 , примерно с одинаковой интенсивностью спектральных полос.

По мере повышения в исходной смеси содержания NH_4HF_2 , в спектре появляются дополнительные полосы интенсивности которых растут с увеличением концентрации добавки (1402, 2807, 3030, 3135 см^{-1}). Они могут быть отнесены к колебаниям элементов добавки NH_4HF_2 . Появление полос в области 700 – 800 см^{-1} может быть связано с появлением аморфной фракции фторполимера.

Из рентгенограмм видно, что в образцах ФПП (рисунок 6) присутствуют пики характерные ПТФЭ: интенсивный рефлекс кристаллической фазы в области 18° (2θ).

Если дифрактограмма образца порошка ФПП, полученного при добавлении 5 % масс NH_4HF_2 (рисунок 6а) фиксирует лишь рефлексы, относимые к ПТФЭ, то в дифрактограммах образца порошка ФПП, полученного при добавлении 20 % масс NH_4HF_2 наблюдаются рефлексы, соответствующие кристаллическому NH_4HF_2 (рисунок 6б).

При анализе рентгенограмм порошков ФПП, полученных при добавлении 5 % и 20 % масс NH_4HF_2 у продукта с большей добавкой NH_4HF_2 пролеживаются два мощных рефлекса 2θ при $34,435^\circ$ и $42,723^\circ$.



ФПП полученные при добавлении NH_4HF_2 в исходную шихту: а) 5%; б) 20% масс.

Рисунок 6 – Рентгенографические исследования порошков ФПП

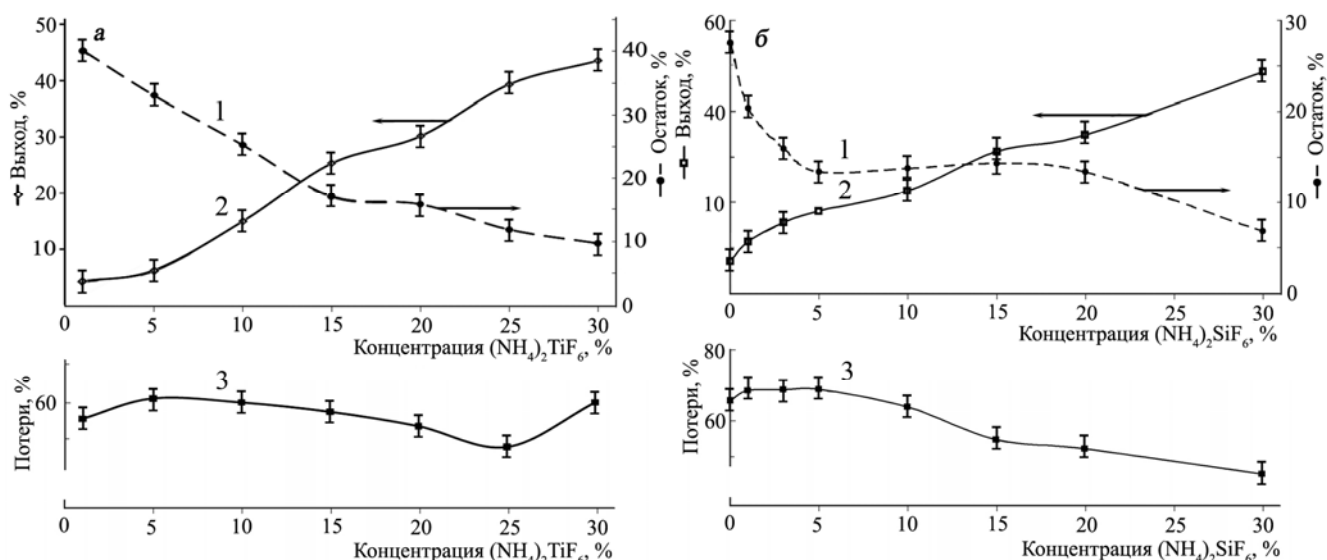
Программное обеспечение Crystallographica Search-Match Version 3.1.0.0 распознает эти два рефлекса принадлежащими NH_4HF_2 , но у исходной шихты и соединения NH_4HF_2 эти рефлексы отсутствуют. Следовательно, эти два фазовых пика характерны только лишь для синтезируемого продукта.

В главе 4 подробно рассмотрены эксперименты по синтезу фторполимерных композитов, содержащих в качестве наполнителя, TiO_2 или SiO_2 . Проведены их структурные, микроскопические, термические качественные химические исследования.

Исследования проводились для смесей с составом 1, 5, 10, 15, 20, 30 % масс. $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ или $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и 99, 95, 90, 85, 80, 70 %, масс. ПТФЭ соответственно.

Определено, что конденсация титан фторполимерного порошка (кремний фторполимерного порошка) (ТФПП, КФПП) (рисунок 7) из газовой смеси возгона $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ или $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и продуктов термического разложения ПТФЭ с последующим осаждением аммиачной водой зависит от исходного соотношения шихты загружаемой в реактор.

При увеличении в шихте концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ или $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до 30 % обеспечивается наибольший выход полезного продукта в твердую фазу ТФПП (КФПП) 44 (48) %, масс от исходной навески шихты (рисунок 7 1а и 1б), а процент потерь – порядка 45 % для обоих случаев (рисунок 7 3а и 3б), но при этом остаток в реакторе составляет около 8 (6) % масс. (рисунок 7 2а и 2б).

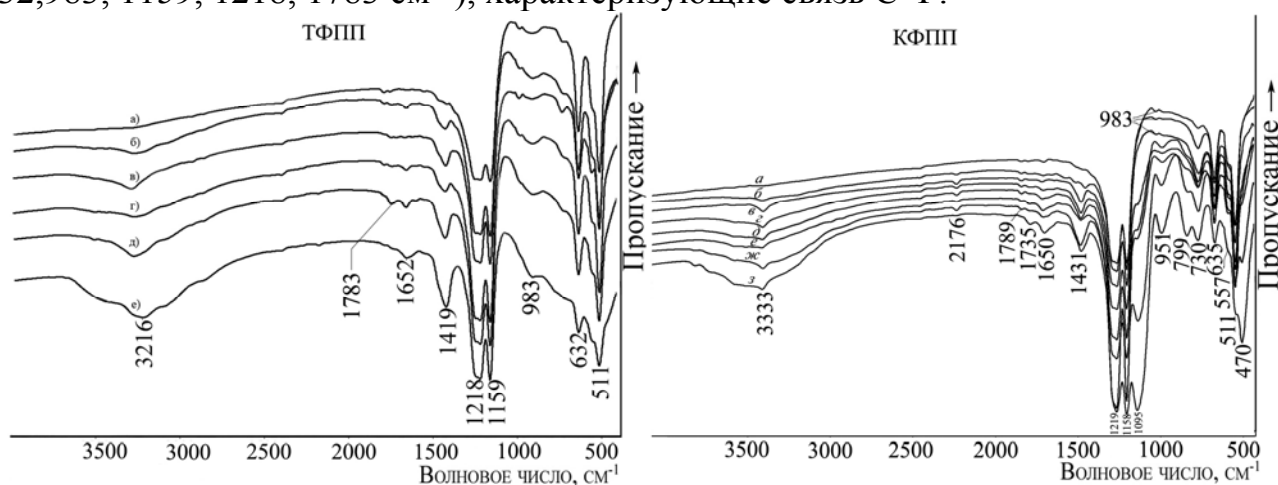


Зависимость выхода ТФПП (1а), твердого остатка в реакторе (2а) и потерь в виде газов (3а) от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и зависимость выхода КФПП (1б), твердого остатка в реакторе (2б) и потерь в виде газов (3б) от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$
 Рисунок 7 – Результаты опытов полученных на лабораторной установке

Количество потерь (рисунок 7 3а и 3б) находится в интервале от 50 % до 62 % для шихты от 30 % до 1 % добавки $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ к ПТФЭ и от 48 % до 70 % для шихты от 30 % до 1 % добавки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ к ПТФЭ. В эти потери также входит фторид аммония NH_4F , который образуется по реакции (1) и (2) аммиачного гидролиза компоненты добавки. Следовательно, чем больше в исходной шихте $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, тем больше концентрация NH_4F в растворе и тем меньше потери в виде неконденсирующихся газов.

Образовавшийся по реакции (1) и (2) NH_4F можно регенерировать и направить на синтез $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ или $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

ИК-спектры порошков ТФПП и КФПП (рисунок 8) имеют полосы (511, 557, 632, 983, 1159, 1218, 1783 cm^{-1}), характеризующие связь С–F.

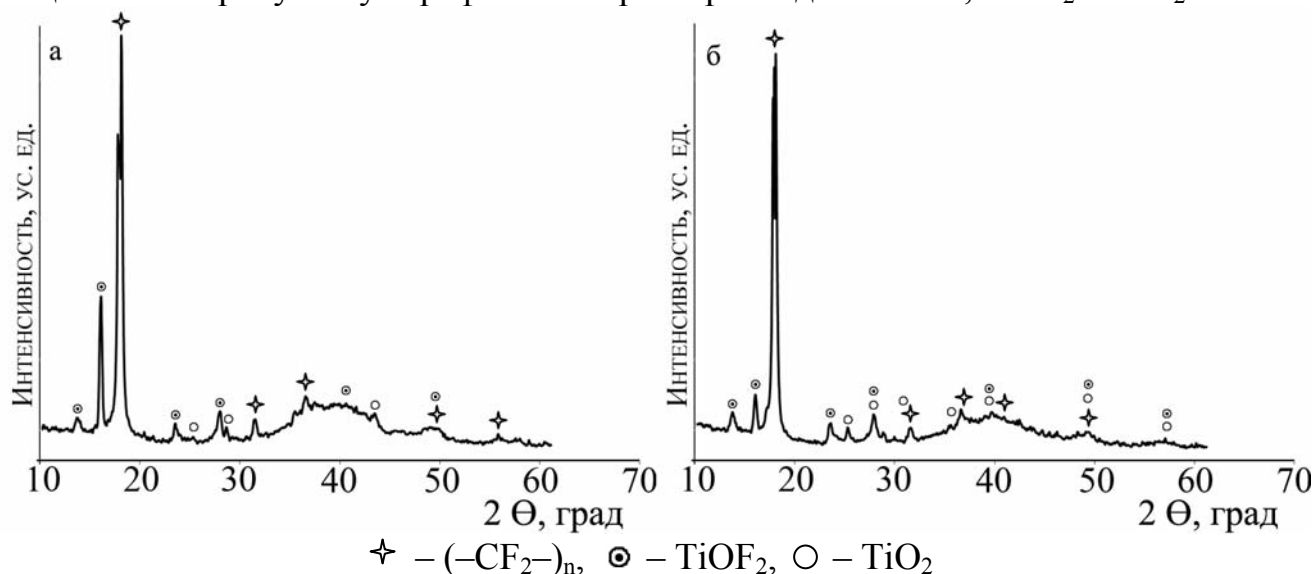


ТФПП а) 1%; б) 5%; в) 10%; г) 15%; д) 20 %; е) 30% $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$;
 КФПП а) 0%; б) 1%; в) 3%; г) 5%; д) 10%; е) 15%; ж) 20 %; з) 30% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$
 Рисунок 8 – ИК-спектрометрические исследования порошков КФПП и ТФПП

Кроме этого, имеются полосы, характеризующие структуру вводимой неорганической добавки, обработанной аммиаком. Полосы, характерные для связей Ti–O, скрыты под более интенсивными полосами, характерными для ПТФЭ. Для образцов КФПП полосы, характеризующие неорганическую составляющую $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, наблюдаются при 470, 799, 951, 1095, 1650 см^{-1} . В обоих случаях присутствуют полосы, характерные для NH_4^+ при 3216 (3333) и 1419 (1431) см^{-1} .

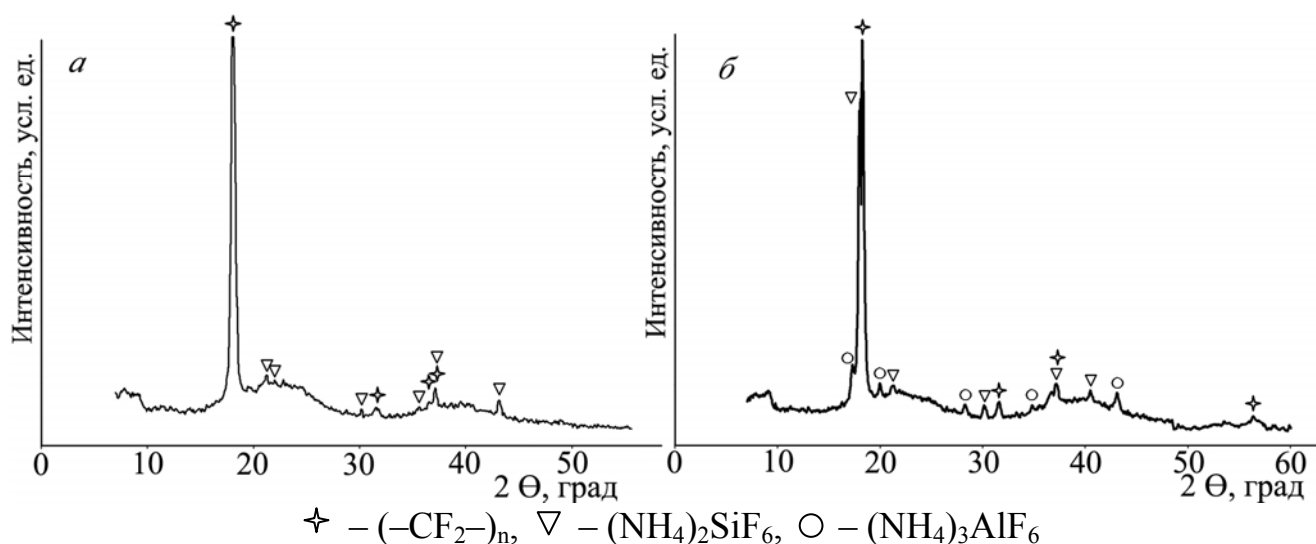
Чем больше содержание в шихте $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ или $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, тем интенсивнее полосы, характеризующие неорганическую составляющую композита.

Из рентгенограмм (рисунок 9а и рисунок 9б) видно, что в полученном образце ТФПП присутствуют рефлексы характерные для ПТФЭ, TiOF_2 и TiO_2 .



ТФПП полученные при добавлении $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ в исходную шихту: а) 5%; б) 30% масс.

Рисунок 9 – Рентгенографические исследования порошков ТФПП



КФПП полученные при добавлении $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в исходную шихту: а) 5%; б) 30% масс.

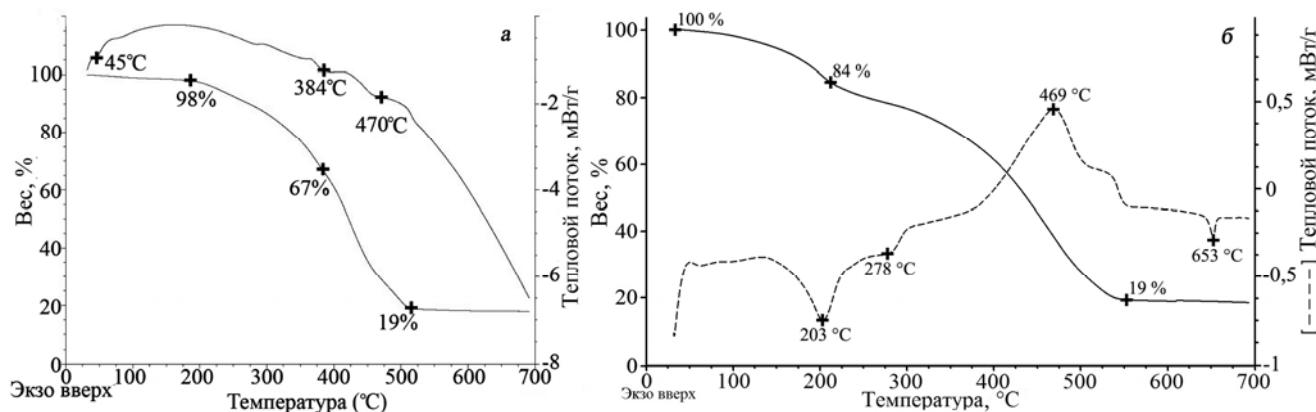
Рисунок 10 – Рентгенографические исследования порошков КФПП

Из рентгенограмм (рисунок 10а и рисунок 10б) видно, что образец КФПП состоит из ПТФЭ. Присутствует небольшая примесь в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. На рентгенограмме (рисунок 10б) видна незначительная примесь $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, полученная

вследствие коррозии алюминиевых конструкций лабораторной установки.

Рентгенографические исследования показывают отсутствие SiO_2 в КФПП, но ИК-спектры обнаруживают его. Это говорит о том, что SiO_2 входит в композит в аморфной форме и потому не наблюдается на рентгенограмме.

Термическое разложение порошков ТФПП и КФПП (рисунок 11) отличается от ПТФЭ и ФПП. Температура начала потери массы составляет 160 и 125 °С соответственно, а температура окончания потери массы исследуемых образцов находится в области 550 °С. Для образцов характерна ступенчатая потеря массы. В обоих случаях явно прослеживаются 2 фракции с разной термической устойчивостью, известно, что термостойкость полимеров напрямую зависит от молекулярного веса. Соответственно в исследуемых образцах присутствуют 2 фракции полимерной составляющей композита с различным молекулярным весом.



а) ТФПП (ПТФЭ + 30% $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$); б) КФПП (ПТФЭ + 30% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$)

Рисунок 11 – Дериватограммы образцов ТФПП и КФПП, полученных в атмосфере воздуха

Наличие устойчивого остатка при температуре выше 600 °С косвенно доказывает наличие оксидной составляющей.

В результате структурных и термических исследований полученных композиционных материалов ТФПП и КФПП выявлено, что полимерная составляющая имеет схожую структуру с ФПП, но в тоже время проявляет индивидуальные особенности. В частности: наличие аминной группы в структуре, и наполнителя в форме TiO_2 и SiO_2 .

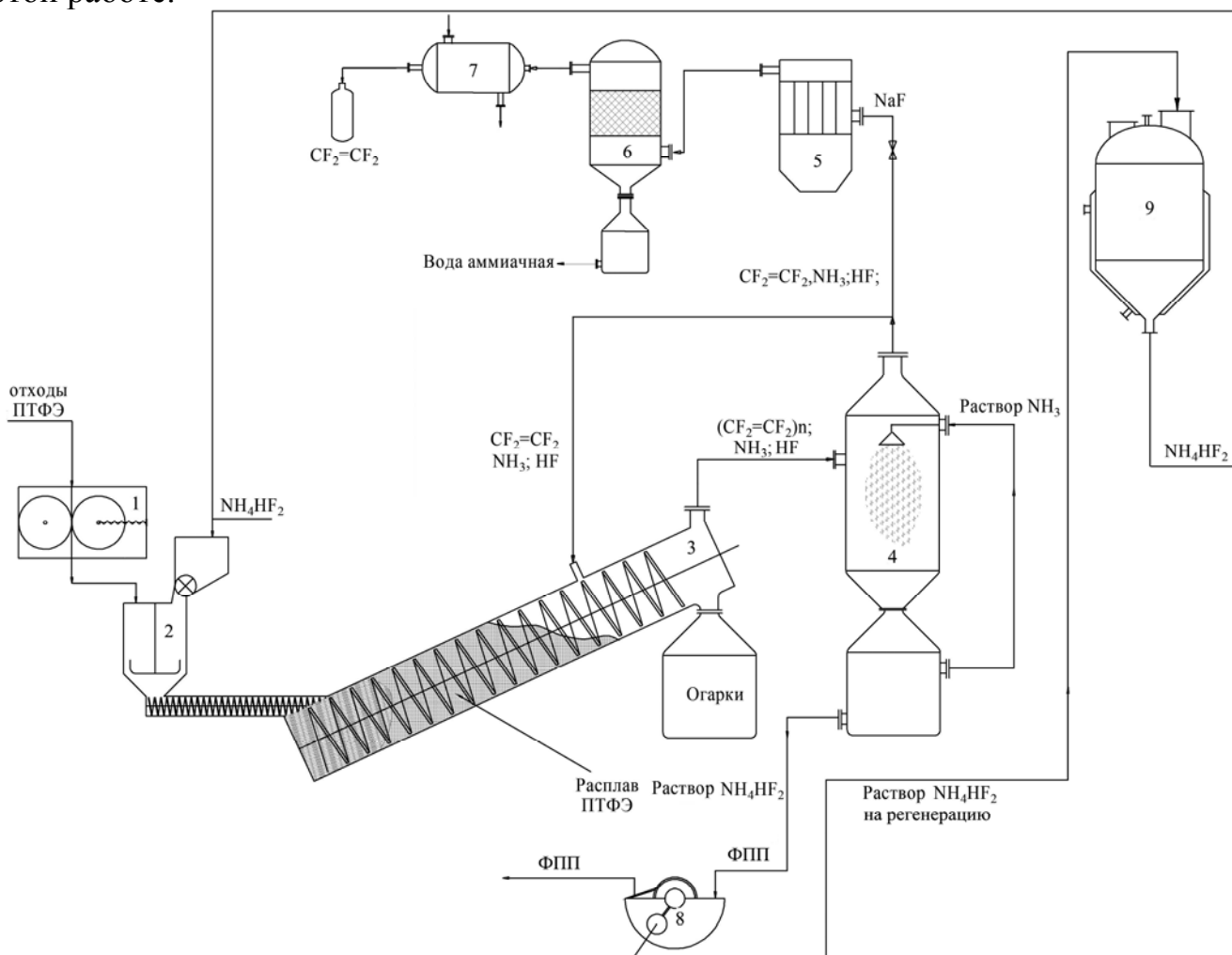
Функция радиального распределения и микроскопические исследования показали, что основная масса частиц имеет сферическую форму с размерами от 0,01 мкм до 2 мкм для ТФПП и от 0,3 до 6 мкм – для КФПП; частицы образуют агрегаты до 15 мкм.

Для изучения морфологического строения и размера частиц композиционных порошков, синтезированных в оптимальных технологических условиях, были проведены исследования образцов на сканирующем электронном микроскопе, получено распределение элементов в образце. Для подтверждения результатов микроскопических анализов было проведено исследование функции радиального распределения частиц; с помощью полученных данных определили средний диаметр частиц.

Распределение химических элементов позволяет увидеть рассредоточение

элементов на микрофотографии. В результате анализа, получаем, что в ТФПП и КФПП присутствует TiO_2 и SiO_2 соответственно, причем их присутствие локализовано в том месте, где есть атом Ti или Si соответственно, присутствуют и атомы O .

Глава 5 посвящена разработке аппаратурной схемы (рисунок 12) промышленной переработки отходов ПТФЭ и синтеза композита на основе ПТФЭ и TiO_2 . Схема для переработки отходов ПТФЭ выполнена на основе стандартных аппаратов, поэтому применима, для проведения всех процессов рассматриваемых в этой работе.



- 1) измельчитель; 2) бункер подготовки шихты; 3) печь термического разложения со шнековым ворошителем; 4) скруббер; 5) абсорбер; 6) абсорбционная колонна; 7) охладитель для C_2F_4 ; 8) барабанный вакуум фильтр; 9) кристаллизатор фторида аммония

Рисунок 12 – Аппаратурно-технологическая схема переработки отходов ПТФЭ

Отходы ПТФЭ, состоящие из остатков заготовок, токарной стружки и т.д. подают в измельчитель поз. 1 для создания однородного состава гранул с размером 5–7 мм. Далее измельченные отходы поступают в бункер подготовки шихты поз. 2, где их смешивают с NH_4HF_2 . Шнеком бункера шихта в соотношении 1:4, NH_4HF_2 : ПТФЭ соответственно, направляется в печь термического разложения поз. 3, которая оборудована шнековым ворошителем. Печь нагревают до темпе-

ратуры 525–575 °С. В печи ПТФЭ переходит в вязкотекучее состояние, тем самым предотвращает утечку газов через подающий шнек. Огарки, остающиеся после термодеструкции, скапливаются в накопительной емкости. Газы, образовавшиеся в результате разложения NH_4HF_2 , и термодеструкции ПТФЭ, поступают в скруббер поз. 4. В нем происходит образование ФПП. Газы орошаются аммиачной водой. Раствор NH_4HF_2 и ФПП поступает на барабанный вакуум-фильтр поз. 8. На фильтре ФПП отфильтровывается и просушивается; фильтрат представляет собой раствор NH_4HF_2 , который направляется на участок регенерации гидродифторида аммония в кристаллизатор поз. 9. Непрореагировавшие газы из скруббера поз. 4 подаются в печь термодеструкции, тем самым обеспечивая атмосферу реакции. Недесублимированные газы поступают на участок разделения газов.

Сначала они попадают в адсорбер поз. 5 с насадкой из таблеток безводного NaF . После отделения HF , газы поступают в абсорбционную колонну поз. 7, где орошаются водой для поглощения аммиака. Оставшаяся органическая составляющая охлаждается, направляется на полимеризацию ПТФЭ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. В первые проведены исследования процессов термического разложения ПТФЭ в присутствии ряда фтораммонийных солей NH_4F , NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и процессов конденсации совместных возгонов этих солей и газообразных продуктов термического разложения ПТФЭ.

2. Установлено, что в ряду фтораммонийных солей NH_4F , NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ при переработке отходов ПТФЭ методом перегонки при температуре 550–580 °С наибольшей эффективностью обладает NH_4HF_2 , наименьшей NH_4F . Определено, что при добавлении к исходному ПТФЭ до 20 % NH_4HF_2 выход ФПП в конденсированную фазу достигает 64 %; при добавлении до 30 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ – 50 %; при добавлении до 30 % $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ – 40 %; при добавлении до 15 % NH_4F – 35 %. Дальнейшее увеличение концентрации фтораммонийных солей в исходных шихтах не увеличивает выход ФПП в сконденсированную фазу. Все продукты перегонки имеют молекулярное и супрамолекулярное строение, схожее с ПТФЭ.

3. Доказано, методами структурных, микроскопических и термических исследований, что полученные продукты по строению схожи с ПТФЭ и обладают свойствами фторполимерного порошка марки «Форум».

4. Исследован и разработан способ получения композитов из $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)$ внедренных в полимерную структуру ПТФЭ путем смешения исходных компонентов в газовой фазе с последующей конденсацией смеси и обработкой ее раствором аммиака. Установлено, что совместная перегонка ПТФЭ и 30 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ при температуре 550–580 °С, последующей конденсацией возгона и обработкой его аммиачной водой выход композита КФПП составляет 50 %; в случае добавки 30 % $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ выход ТФПП составляет 44 %. Продукты имеют фторполимерную структуру, схожую с ПТФЭ, размер частиц в первом случае составляет от 0,3 до 6 мкм; во втором от 0,01 мкм до 2 мкм.

5. По результатам проведенных исследований разработана лабораторная установка и путем укрупнения построена полупромышленная пилотная установка, на которой наработаны ультрадисперсные порошки из отходов ПТФЭ с добавлением фтораммонийных солей и порошки композиционных материалов, а также впервые предложена унифицированная аппаратурная схема переработки отходов ПТФЭ и синтеза композитов на его основе по разработанному в рамках данной работы способу с использованием стандартного химико-технологического оборудования.

Список трудов опубликованных по теме диссертации

1. Способ переработки отходов политетрафторэтилена: пат. №2437901. Российская Федерация: МПК C08J11/16, C08L27/18, B29B17/04 / Бузник В.М., Дьяченко А.Н. Кантаев А.С.; заявитель и патентообладатель: ГОУ ВПО «НИ ТПУ» . – 2010127070/05; заявл. 01.07.2010, опубл. 27.12.2011, Бюл. № 36. – 4 с.
2. Способ получения композиционного материала на основе политетрафторэтилена и диоксида кремния: пат. 2469056. Российская Федерация: МПК C08L27/18, C08K3/36, C08J5/16, C08J5/00 / Бузник В.М., Дьяченко А.Н. Кантаев А.С.; заявитель и патентообладатель: ГОУ ВПО «НИ ТПУ» . – 2011124640/05; заявл. 16.06.2011, опубл. 10.12.2012, Бюл. № 34. – 5 с.
3. Андреев, А.А. Способ увеличения выхода фторполимерных порошков при термическом переделе отходов политетрафторэтилена / А.А. Андреев, В.М. Бузник, А.Н. Дьяченко, А.С. Кантаев // Химическая технология. – 2012. – № 1. – С. 40–45.
4. Бузник, В.М. Строение ультрадисперсных порошков, полученных термическим разложением фторопласта-4 в присутствии гидроdifторида аммония / В.М. Бузник, Ю.Е. Вopilov, А.Н. Дьяченко, А.С. Кантаев, Ю.Г. Колягин, В.А. Полюшко, С.Г. Сахаров, М.А. Смирнов, В.П. Тарасов // Материаловедение. – 2012. – № 5. – С. 16–23.
5. Бузник, В.М. Получение молекулярного композита на основе политетрафторэтилена и диоксида кремния / В.М. Бузник, А.Н. Дьяченко, А.С. Кантаев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – № 3. – С. 321–327.
6. Buznik V.M. Structure of Ultradispersed Powders Obtained by Thermal Decomposition of Ftoroplast-4 in Presence of Ammonium Hydrogen Difluoride / V.M. Buznik, Yu.E. Vopilov, A.N. D'yachenko, A.S. Kantaev, Yu.G. Kolyagin, V.A. Polyushko, S.G. Sacharov, M.A. Smirnov, V.P. Tarasov // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – Vol. 4 № 1. – 2013, No. 1, P. 21–27.
7. Андреев, А.А. Перспективный фторполимерный материал / А.А. Андреев, А.С. Кантаев // В мире научных открытий. – 2010. – № 4-15. – С. 57–59.
8. Андреев, А.А. Фторполимерные композиты / А.А. Андреев, А.С. Кантаев, Д.С. Пахомов // В мире научных открытий. – 2010. – № 6-1. – С. 204–208.
9. Андреев, А.А. Термические исследования фторорганических полимеров, синтезированных методом термодеструкции в атмосфере гидроdifторида аммония / А.А. Андреев, А.С. Кантаев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 11. – С. 100–103.

10. Борисов, В.А. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей / В.А. Борисов, А.Н. Дьяченко, А.С. Кантаев // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 73–76.
11. Борисов, В.А. Получение осадка с высоким содержанием диоксида кремния из раствора гексафторосиликата аммония / В.А. Борисов, Ф.А. Ворошилов, А.Н. Дьяченко, А.С. Кантаев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 11. – С. 104–106.
12. Кантаев, А.С. Композиционный фторполимерный материал / А.С. Кантаев, В.А. Борисов // 15 всероссийская научная конференция студентов – физиков и молодых учёных: Материалы конференции, тезисы докладов. – Екатеринбург, 2009. – Т. 1 – С. 273–274.
13. Андреев, А.А. Синтез тонкодисперсного политетрафторэтилена / А.А. Андреев, А.С. Кантаев // Фторидные технологии: Тезисы докладов всероссийской научно-практической конференции. – Томск, 2009. – С. 52–53.
14. Борисов, В.А. Получение фторорганического порошка / В.А. Борисов, А.С. Кантаев // 16 всероссийская научная конференция студентов – физиков и молодых учёных: Материалы конференции, тезисы докладов. Волгоград, 2010. – С. 521–522.
15. Кантаев, А.С. Изучение сорбции аммиака при получении гексафторосиликата аммония фтораммонийным способом. / А.С. Кантаев, Д.С. Пахомов // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. 12-14 мая 2010 г. Том I. Секции I-III. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 326–327.
16. Кантаев, А.С. Получение гексафторосиликата аммония методом твердофазного спекания. / А.С. Кантаев, Д.С. Пахомов // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. 12-14 мая 2010 г. Том I. Секции I-III. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 327–328.
17. Андреев, А.А. Композитные фторполимерные материалы. / А.А. Андреев, А.С. Кантаев, Д.С. Пахомов // Актуальные проблемы органической химии: материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи; 6-8 октября 2010 г. Федер. Агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – С. 128–129.
18. Кантаев, А.С. Синтез композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и неорганических фторидов / А.С. Кантаев, Д.С. Пахомов, И.С. Кантаев // Пая Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений» 23-25 ноября 2010 года, г.Томск, ТПУ. – С. 88–89.
19. Кантаев, А.С. Кинетические исследования композита на основе политетрафторэтилена и гексафторотитаната аммония. / А.С. Кантаев, Д.С. Пахомов, И.С. Кантаев, А.А. Андреев // Пая Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений»

23-25 ноября 2010 года, г.Томск, ТПУ. – С 76–77.

20. Кантаев, А.С. Синтез композита на основе политетрафторэтилена и диоксида кремния. / А.С. Кантаев, Д.С. Пахомов, А.Е. Савейко // VIII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» 26-29 апреля 2011 г. Томск: ТПУ, 2010. – С. 663–664.

21. Бузник В.М. Получение композитов на основе политетрафторэтилена с TiO_2 и SiO_2 газофазным способом / В.М. Бузник, А.С. Кантаев // Тезисы докладов Всероссийской научно практической конференции «Фторидные технологии» 25-26 ноября 2011 г. Томск: ТПУ, 2011. – С. 12–13.

22. Смирнов М.А. ЯМР-исследования строения композитов на основе фторопласта и гексафторсиликата аммония / М.А. Смирнов, В.П. Тарасов, В.М. Бузник, А.Н. Дьяченко, А.С. Кантаев // Тезисы докладов Всероссийской научно практической конференции «Фторидные технологии» 25-26 ноября 2011 г. Томск: ТПУ, 2011. – С. 11–12.

23. Кантаев А.С. Получение композитов на основе политетрафторэтилена и оксидов титана и кремния газофазным способом / А.С. Кантаев // Тезисы докладов XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3 :– Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – С. 217–218.

24. Кантаев А.С. Получение молекулярного композита на основе политетрафторэтилена и диоксида кремния / А.С. Кантаев // Сборник материалов VIII Российской ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». 15-18 ноября 2011г. / Москва: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 129–130.

25. Кантаев А.С. Получение композиционного материала на основе политетрафторэтилена и диоксида кремния / А.С. Кантаев // Сборник материалов Научно-техническая конференция молодых ученых «Наукоемкие химические технологии - 2011». 09-10 ноября 2011 г. МИТХТ им. М.В. Ломоносова Москва: МИТХТ, 2011. – С. 277–279.

26. Кантаев А.С., Пахомов Д.С. Синтез композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и диоксида титана / А.С. Кантаев, Д.С. Пахомов // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. 11-13 мая 2011 г. Том II. Секции IV-VI. г. Томск: ТПУ, 2011. – С. 315–317.

27. Кантаев А.С. Синтез композитов на основе ПТФЭ и оксидов титана и кремния / В.М. Бузник, А.Н. Дьяченко, А.С. Кантаев // Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'12 18–23 марта 2012 г. Москва Т. – 3. – С. 102–103.


**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 20.05.2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 9,01. Уч.-изд.л. 8,16.
Заказ Тираж 110 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ . 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru