

## Кинетика на термично разлагане на композити на основата на тетрафлуороетилен-хексафлуоропропен и бяла оризова пепел

Светлана Гениева, Атанас Атанасов, Димитрина Кирякова, Любомир Влаев

**Thermooxidative degradation kinetics of composites based on tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer and white rice husk ash:** *The thermooxidative degradation kinetics of tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (TFE-HFP) and its composites filled with 5 and 10 mass% white rice husk ash (WRHA) has been studied at different heating rates by non-isothermal differential thermal analysis. The values of apparent activation energy  $E$ , pre-exponential factor  $A$  in Arrhenius equation, as well as the changes of entropy  $\Delta S^\ddagger$ , enthalpy  $\Delta H^\ddagger$  and free Gibbs energy  $\Delta G^\ddagger$  for the formation of the activated complex from the reagent are calculated.*

**Key words:** *Tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, White rice husk ash; Composite materials; Thermooxidative degradation kinetics.*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Политетрафлуороетиленът (PTFE) е един от полимерите, притежаващи отлични антифрикционни, антиадхезионни и електрични свойства. Поради високата си химична и термична устойчивост обаче, трудно се поддава на преработка, притежава ниска якост при опън и радиационна устойчивост и високо студено течене [21,27]. Тези и някои други недостатъци на флуорохомополимерите могат да бъдат отстранени чрез синтез на флуоросъдържащи съполимери с различни съмономерни и свойства, които по нищо не отстъпват на тези на PTFE [13]. От съполимерите лесно могат да се формоват изделия, използвайки обикновените методи на преработка на полимерите.

Тetraфлуороетилен-хексафлуоропропенът (TFE-HFP) е перфлуориран съполимер на тетрафлуороетилена с хексафлуоропропена и макромолекулите му притежават характерните за PTFE спирална конформация и свойства. В макромолекулата на съполимера наличието на странична ( $-\text{CF}_3$ ) група променя параметрите на кристалната решетка и нарушава разположението на всеки пети основен въглероден атом във веригата, поради което диаметърът ѝ е с 11% по-голям от този на макромолекулата на PTFE [11]. Конформацията на макромолекулата на съполимера е по-малко усукана и затова твърдостта му се понижава. Основно преимущество на TFE-HFP е възможността да се преработва от стопилка, като модификацията му с подходящи пълнители може да придаде специфични реологични свойства и разшири областта му на приложение. Въпреки, че притежават отлични деформационно-якостни и други свойства [17,18,22,25] съполимерите на тетрафлуороетилена, в частност TFE-HFP, са относително малко изследвани като матрица за получаване на композитни материали с различни дисперсни и влакнести вторични фази.

Напоследък се наблюдава повишен интерес към използването на оризови люспи, представляващи крупен отпадъчен продукт от преработката на ориз, като пълнители на различни полимери [1-3]. Термичната обработка са сурови оризови люспи във въздушна среда протича на три етапа: сушене (313-523K), отделяне на органични летливи вещества (488-623K) и изгаряне на въглерод (623-963) [8,9,15]. Като резултат се получава бяла оризова пепел (WRHA), съдържаща 95 mass% аморфен  $\text{SiO}_2$ , а ако термичната обработка се проведе в азотна среда – черна оризова пепел (BRHA), съдържаща 55 mass% аморфен  $\text{SiO}_2$  и 45 mass% аморфен въглерод [6,7,10,11,19]. Много автори [3,22,25] изследват термичните характеристики на композитни материали на основата на различни полимери и оризова пепел. Установено е, че ако се използва BRHA като пълнител окислителната стабилност се запазва, но се увеличава температурата на разлагане. Якостта и относителното удължение при опън значително се понижават с

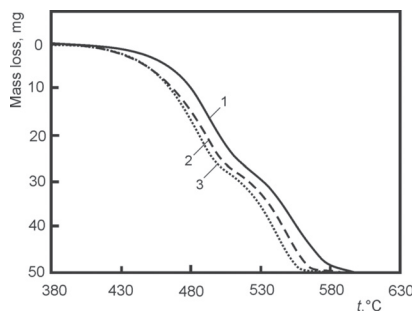
увеличаване количеството на BRHA, а модула на еластичност и плътността се повишава спрямо изходния полимер. Ако се използва като пълнител WRHA окислителната стабилност на полимера се влошава и композита започва да се разлага при по-ниски температура спрямо този, напълнен с BRHA и чистия полимер [4].

При изследване термичната стабилност на TFE-HFP и негови композити, напълнени с различно количество BRHA [5] е установено, че пълнителя силно влияе на реологичните характеристики и термичната стабилност. С увеличаване съдържанието на BRHA температурата на разлагане се понижава спрямо тази на изходния съполимер. Поради по-високото съдържане на аморфен SiO<sub>2</sub> в пълнителя WRHA може да се очаква, че композитите на тази база ще се разлагат при още по-ниски температури.

Целта на настоящата работа е да се изследва кинетиката на термично разлагане на композитни материали на основата на TFE-HFP с различни количества пълнител WRHA.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Кинетиката на твърдофазни реакции разкрива различни подходи за определяне на най-вероятния механизъм на термично разлагане, като данните от ТГ и ДТГ кривите в областта на разлагане  $0,1 < \alpha < 0,9$  се използват, за да се определят кинетичните параметри на процеса. На фиг. 1 са представени съответните експериментални ТГ криви на термично разлагане на изследваните композити и чистия съполимер.



Фиг. 1. ТГ криви на термично разлагане (скорост на нагряване 6 °C min<sup>-1</sup>):  
1 – TFE-HFP, 2 – TFE-HFP + 5 mass% WRHA и 3 – TFE-HFP + 10 mass% WRHA.

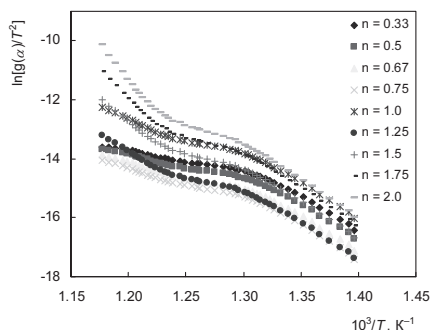
Както се вижда от фиг. 1, термичното разлагане на чистия TFE-HFP започва при по-висока температура в сравнение с неговите композити. В първия стадий на разлагане, протичащ в температурния интервал 380 – 490°C и отговарящ на пиролиз на образците, ТГ криви за композитите се изместват към по-ниските температури. Това показва, че с увеличаване количеството на пълнителя термичната стабилност на чистия съполимер намалява, поради което напълненият с 10 mass% WRHA композит започва да се разлага при най-ниска температура. Вторият стадий протича в температурния интервал 490 – 590°C, като хода на ТГ криви и при трите образци е един и същ. Това се обяснява с пълната деструкция на пълнителя и изгаряне на формиралите се при пиролизата флуоровъглеродни остатъци. Всеки от стадияте се характеризира със съответен механизъм и кинетично уравнение, на което съответстват различни стойности на активиращата енергия  $E$  и предекспоненциалния множител  $A$  в уравнението на Arrhenius.

Базовите математични уравнения за обработката на експерименталните данни са подробно описани в [4,14]. Различните автори предлагат различни методи и

изчислителни процедури [12,16,20,23] за решаване на конверсионния и температурния интеграл и намиране на кинетичните параметри на процеса. *Coats* и *Redfern* [12] предлагат изчислителна процедура, която успешно се прилага за изследване кинетиката на дехидратация, разлагане или изгаряне на различни твърди вещества. Кинетичните параметри за изследваните от нас композити са получени, използвайки линейната форма на уравнението на *Coats* и *Redfern*:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[ \frac{AR}{qE} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \cong \ln \frac{AR}{qE} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

където:  $g(\alpha)$  е интегралната форма на конверсионната функция, чийто израз зависи от кинетичния модел на дадената реакция. Ако се използва правилната функция  $g(\alpha)$ , зависимостта на  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  от  $1/T$  е линейна и от правата може да се изчислят стойностите на активиращата енергия  $E$  и предекспоненциалния множител  $A$ .



Фиг. 2. Кинетични криви на разлагане на TFE-HFP + 10 mass% WRHA по уравнение (1) при различни стойности на  $n$  и скорост на нагряване  $6^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Стойността на най-вероятния порядък на реакцията  $n$  бе определена за най-високата стойност на  $R^2$ , използвайки зависимостта на  $R^2 = f(n)$ . Максималната стойност на  $R^2$  и за двата композита е определена: първи стадий при  $n = 1.5$ ; втори стадий при  $n = 0.33$ . Стойностите на намерените кинетични параметри са представени в табл. 1.

Таблица 1. Кинетични параметри на термично разлагане на TFE-HFP и негови композити

Образци	Първи стадий			Втори стадий		
	$n$	$E, \text{kJ mol}^{-1}$	$A, \text{min}^{-1}$	$n$	$E, \text{kJ mol}^{-1}$	$A, \text{min}^{-1}$
TFE-HFP	0.67	164.5	$1.42 \times 10^{10}$	0.33	79.73	$1.23 \times 10^4$
TFE-HFP+5 mass% WRHA	1.5	158.1	$3.25 \times 10^7$	0.33	80.61	$3.58 \times 10^1$
TFE-HFP+10 mass% WRHA	1.5	165.6	$6.57 \times 10^7$	0.33	82.05	$4.88 \times 10^1$

Както се вижда от таблицата, намереният порядък на реакцията за композитите е по-висок, отколкото за чистия съполимер. Стойността на активиращата енергия за двата стадия на разлагане са много близки, което означава, че количеството на пълнителя не се отразява съществено върху механизма на разлагане на матрицата. Същото обаче, не се забелязва за стойностите на предекспоненциалния множител. Стойности от  $10^{10} - 10^{12} \text{ min}^{-1}$ , които се забелязват за първия стадий на разлагане на чистия съполимер означават, че формираният се активен комплекс е силно ротационно ограничен в сравнение с изходния реагент [24]. При стойности по-малки от  $10^6$  се счита, че реагентът се намира в равновесие с повърхностния адсорбционен слой и след разпадането на активния комплекс се превръща в

продукт. Такава е ситуацията във втория стадий на разлагане на съполимера и неговите композити.

Използвайки уравнението на *Arrhenius* [4,14] за всяка една температура може да се изчисли скоростната константа на процеса. При логаритмуване уравнението на *Eyring* [26] от теорията на преходното състояние:

$$k = \frac{\chi k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (2)$$

където  $\chi$  е трансмисионен коефициент, приемащ стойност 1 за мономолекулни реакции;  $k_B$  е константа на Болцман,  $h$  е константа на Планк,  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta H^\ddagger$  са съответно изменението на ентропията и енталпията при образуване на активния комплекс от реагента, получаваме:

$$\ln \frac{kh}{\chi k_B T} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (3)$$

Чрез изразяване на линейната зависимост на  $\ln(kh/\chi k_B T)$  и  $1/T$  от отреза и наклона на правата може да се изчислят стойностите на  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta H^\ddagger$  съответно, а от известното от термодинамиката уравнението:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_P \Delta S^\ddagger \quad (4)$$

може да се определи стойността на изменението на енергията на Гибс,  $\Delta G^\ddagger$ . За изследваните композити стойностите на  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta G^\ddagger$  са изчислени при  $T = T_P$  ( $T_P$  отговаря на пика в ДТГ крива), съответстваща на максималната скорост на процеса. Стойностите на намерените кинетични параметри са представени в таблица 2.

Таблица 2. Кинетични параметри на термично разлагане на TFE-HFP и негови композити

Образци	Първи стадий			Втори стадий		
	$\Delta S^\ddagger$ , (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ , (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ , (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ , (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ , (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ , (kJ mol <sup>-1</sup> )
TFE-HFP	-60.3	217.1	171.0	-242.5	286.4	86.8
TFE-HFP+ 5 mass% WRHA	-151.4	269.8	151.7	-266.1	296.0	73.7
TFE-HFP+ 10 mass% WRHA	-145.5	272.5	159.1	-263.5	220.1	75.1

Стойностите на  $\Delta H^\ddagger$  показват разликата в енергията на реагента и активния комплекс и ако тя е малка образуването на активния комплекс е благоприятствано. Ниските стойности на  $\Delta S^\ddagger$  означават, че материала преминава през физичен или химичен процес и се намира в състояние, много близо до термодинамичното равновесие. Отрицателните стойности означават, че образуването на активния комплекс е свързано с намаляване на ентропията, или комплексът се явява “по-организирана” структура от изходния реагент. Кинетичният параметър  $\Delta G^\ddagger$  характеризира общото нарастване на енергията на системата при прехода на реагентите в активен комплекс. Единствено при композита, напълнен с 10 mass% WRHA се забелязва намаляване на този параметър за втория стадий на разлагане.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвана е кинетиката на термично разлагане на композитни материали на основата на TFE-HFP и бяла оризова пепел, получена от пиролиза на сурови оризови люспи във въздушна среда. Термогравиметричните анализи са провели при четири скорости на нагряване – 6, 10, 12 и 15°C min<sup>-1</sup>. Установени са два стадия на разлагане – пиролиз и изгаряне, които се характеризират с различни стойности на активизиращата енергия и предекспоненциалния множител в уравнението на *Arrhenius*. Чистият съполимер TFE-HFP се разлага при по-висока температура в

сравнение с изследваните композити. Кинетиката на термично разлагане на образците се описва най-добре с кинетични уравнения от  $n$ -ти порядък ( $F_n$  - механизъм). И за двата композита, напълнени с 5 и 10 mass% WRHA, е установен най-вероятен механизъм  $F_{3/2}$  и  $F_{1/3}$ , съответно за първи и втори стадий на термично разлагане, различаващи се от определените за термичното разлагане на чистия TFE-HFP.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ahmad Fuad, M.Y., J. Mustafah, M.S. Mansor, Z.A. Mohd Ishak, A.K. Mohd Omar. Thermal properties of polypropylene/rice husk ash composites. *Polymer International*, 1995, 38(1), 33-43.
- [2] Ahmad Fuad, M.Y., J. Mustafah, M.S. Mansor, Z.A. Mohd Ishak, A.K. Mohd Omar. Rice Husk Ash as Fillers in Polypropylene: A Preliminary Study. *International Journal of Polymeric Materials*, 1993, 19(1-2), 75-92.
- [3] Ahmad Fuad, M.Y., Z. Ismail, M.S. Mansor, Z.A. Mohd Ishak, A.K. Mohd Omar. Mechanical properties of rice husk ash/polypropylene composites. *Polymer Journal*, 1995, 27(10), 1002-1015.
- [4] Atanassov, A. S. Genieva, L. Vlaev. Study on the thermooxidative degradation kinetics of tetrafluoroethylene-ethylene copolymer filled with rice husks ash. *Polymer-Plastics and Engineering*, 2010, 49, 541-554.
- [5] Atanassov, A. S. Genieva, L. Vlaev, D. Kiryakova. Study on the properties and the thermooxidative degradation kinetics of composites based on tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer. Composites with black rice husk ash. *Oxidation Communications*, 2012, 35(4), 869-891.
- [6] Babel, S., T.A. Kurniawan. Low cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B97, 219-243.
- [7] Bailey, S.E., T.J. Olin, R.M. Brika, D.D. Adrian. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 1999, 33, 2469-2479.
- [8] Banerjee, H.D., S. Sen, H.N. Acharya. Investigations on the production of Silicon from rice husks by the Magnesium method. *Materials Science and Engineering*, 1982, 52(2), 173-179.
- [9] Chakravety, A., P. Mishra, K. Banerjee. Investigation of thermal decomposition of rice husk. *Thermochimica Acta*, 1985, 94(2), 267-275.
- [10] Chandrasekhar, S., K.G. Satyanarayana, P.N. Pramada, P. Raghavan, T.N. Gupta. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview. *Journal of Material Science*, 2003, 38, 3159-3168.
- [11] Chuah, T.G., A. Jumariah, I. Aznu, S. Katayon, S.Y. Choong. Rice husks as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 2005, 175, 305-316.
- [12] Coats, A.W., J.P. Redfern. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 1964, 201, 68-69.
- [13] Eby, R.K., F.C. Wilson. Relaxation in Copolymers of Tetrafluoroethylene and Hexafluoropropylene. *Journal of Applied Physics*, 1962, 33(10), 2951-2955.
- [14] Genieva, S.D., L.T. Vlaev, A.N. Atanassov. Study of the thermooxidative degradation kinetics of poly(tetrafluoroethylene) using iso-conversional calculation procedure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 99, 551-561.
- [15] Hamad, M.A. Thermal Characteristics of Rice Husks. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1981, 31(10), 624-626.
- [16] Horowitz, H., G. Metzger. A new analysis of thermogravimetric traces. *Analytical Chemistry*, 1963, 35, 1464-1468.
- [17] Howard, W., Jr. Starkweather, W. Souheng. Molecular weight distribution in polymers of tetrafluoroethylene. *Polymer*, 1989, 30(9), 1669-1674.

[18] Kostromina, S.V., N.V. Kozlova, Yu.A. Zubov, S.N. Chvalun, Ye.A. Fedorovich, G.A. Ryvkin. X-ray study of structural parameters of some tetrafluoroethylene copolymers. *Polymer Science USSR*, 1986, 28(4), 992-998.

[19] Liou, T.H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonisation and combustion of rice husk. *Carbon*, 2004, 42, 785-794.

[20] Ozawa, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38, 1881-1886.

[21] Паншин, Ю.А., С.Г. Малкевич, З.С. Дунаевская. Фторопласти. Ленинград: Химия, 1978.

[22] Pucciariello, R., V. Villani. Room-temperature transitions and melting of tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymers with low comonomer contents. *Thermochemica Acta*, 1993, 227, 145-156.

[23] Šesták, J., G. Berggren. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochemica Acta*, 1971, 3, 1-12.

[24] Turmanova, S. Ch., S. D. Genieva, A. S. Dimitrova, L. T. Vlaev. Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropene composites. *Express Polymer Letters*, 2008, 2, 133-146.

[25] Villani, V., R. Pucciariello. Calorimetric study of the room-temperature transitions of tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer: Thermal history and crystalline state. *Thermochemica Acta*, 1992, 199, 247-254.

[26] Vlaev, L., V. Georgieva, S. Genieva. Product and kinetics of non-isothermal decomposition of vanadium(IV) oxide compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 88(3), 805-812.

[27] Wall, L.A. *Fluoropolymers*. New York-London-Sydney-Toronto: John Wiley & Sons, 1972.

**За контакти:**

Доц. д-р Светлана Димитрова Желева, Катедра "Неорганична и аналитична химия", Университет "Проф. д-р Асен Златаров"-Бургас, тел.: 056/716649, e-mail: sgenieva@btu.bg

Доц. д-р Атанас Неделчев Атанасов, Катедра "Технология на материалите и материалознание", Университет "Проф. д-р Асен Златаров"-Бургас, тел.: 056/716567, e-mail: aatanassov@btu.bg

**Докладът е рецензиран**