

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

## Дослідження термічної стійкості фільтрувальних матеріалів на основі термостійких волокон

**Вступ.** У процесі фільтрування вихідних газів рукавні фільтри піддають довготривалім діям високих температур. Під час нагрівання фільтрувальних матеріалів поглинаюча ними теплова енергія перетворюється на енергію руху молекул і атомів, що призводить до послаблення міжмолекулярних зв'язків та збільшення рухомості молекул, внаслідок чого волокна стають менш міцними і більш схильними до деформації. При цьому спостерігається зміна фізико-механічних властивостей фільтрувальних матеріалів: підвищення деформації, зниження міцності, витривалості тощо. У рукавних фільтрів у разі підвищення температури енергія руху атомів і молекул може перевищити енергію внутрішньомолекулярних зв'язків, що спричинить термічну деструкцію полімеру[1–3].

Термічна стійкість полімерів залежить від багатьох чинників: температур плавлення і розм'якшення, характеру хімічних зв'язків, енергії активації, можливості зшивання, наявності летючих низькомолекулярних фракцій (або домішок), «слабких» хімічних зв'язків або груп атомів, що легко руйнуються під час нагрівання тощо. Щоб достовірно визначити термостабільність полімерів, необхідно одночасно враховувати багато з цих чинників.

**Постановка завдання.** Метою роботи було дослідження термічної стійкості тканих і нетканих фільтрувальних матеріалів на основі термостійких волокон методом диференціальної термогравіметрії.

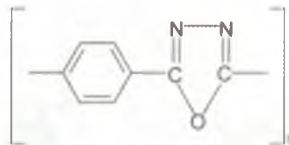
**Об'єкти та методи дослідження.** Для проведення дослідження використано фільтрувальні тканини (вар.9,10) та фільтрувальні неткані полотна (вар.13, 14, 15) з використанням термостійких волокон. Фільтрувальну тканину вар.9 виготовляли за основою та утком із арселонової термостійкої пряжі лінійної густини 29 тексх2 із обробкою – термічна стабілізація. Досліджувана тканина вар.10 – тканина із скловолокна (алюоборосилікатного скла) лінійною густиною 134 текс за основою та 66 текс х 3 за утком. Фільтрувальні неткані полотна виготовляли: вар.13 – з арселонової термостійкої пряжі лінійної густини 0,44 текс і каркасу (тканина арселонова полотняного переплетення з поверхневою густиною 95 г/м та лінійною густиною нитки 50 текс) одностадійним голкопробивним способом і нанесенням політетрафторетиленової обробки; вар.14 – з волокна номекс лінійної густини 0,17 і 0,44 текс та каркасу (тканина з волокна номекс полотняного переплетення з поверхневою густиною 95 г/м та лінійною густиною нитки 50 текс) трьохстадійним голкопробивним способом і нанесенням політетрафторетиленової обробки; вар.15 – з волокна номекс/кевлар лінійної густини 0,17 і 0,44 текс та каркасу (тканина із волокна номекс полотняного переплетення з поверхневою густиною 95 г/м<sup>2</sup> та лінійною густиною нитки 50 текс) тристадійним голкопробивним способом і нанесенням політетрафторетиленової обробки.

Дослідження термічної стійкості фільтрувальних матеріалів проводили за допомогою дериватографа системи Паулік-Паулік-Ердей Q-1500D (температурний інтервал 20-700 °С, швидкість нагрівання – 10 К/хв). Вибрана чутливість каналів становила: ТГ-каналу – 100 мг/250 мм діаграмної стрічки; ДТА-каналу – 100(250) мВ/250 мм діаграмної стрічки; ДТГ-каналу – 500 мВ/250 мм діаграмної стрічки. Як еталон використовували – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд), прокалений за температури 1100 °С. Маса зразка в усіх випадках була однаковою і рівною 100–105. Дослідження здійснювали у відкритих корундових тиглях в повітряній атмосфері. Для зменшення впливу флуктуацій температурного поля печі термоелемент разом з тиглями ізолювали від атмосфери печі за допомогою кварцового стакана.

Наслідки термогравіметричних досліджень подано 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 результати термогравіметричного аналізу зразків фільтрувальних матеріалів на основі волокна арселон (досліджувана тканина вар.9 та досліджуваний нетканый матеріал вар.13).

Арселон – це термостійке волокно з класу поліоксадіазольних волокон загальної формули:



Визначальна властивість волокна арселон – стабільність фізико-механічних характеристик за високих температур (аж до 300 °С). Висока термостійкість дає змогу експлуатувати рукавні фільтри з волокна арселон за температури 250–300 °С протягом трьох років (короткочасно вони витримують температуру до 400 °С, при цьому практично не зсідуються і не плавляться).

Як видно з рис.1 та 2, термограми обох зразків тканого і нетканого фільтрувального матеріалу на основі термостійкого арселонного волокна вар.9 та 13, незважаючи на різний спосіб виготовлення, є практично ідентичними. Порівняльний аналіз термограм свідчить про те, що досліджувані зразки вар.9 та 13 за умов динамічного теплового навантаження поведуть себе практично однаково. З одержаних даних випливає, що на ТГ- та ДТГ-кривих в області 76–78 °С фіксується незначна втрата маси у межах 5,5–6,3 %. Якщо врахувати, що арселонове волокно характеризується достатньо високою гігроскопічністю (на рівні бавовняного), то очевидно, що поява характерної сходинки на ТГ-кривій в області до 100 °С та відповідних ДТГ-максимуму та ендотермічного ДТА-максимуму в цьому температурному інтервалі, пов'язано з видаленням вологи.

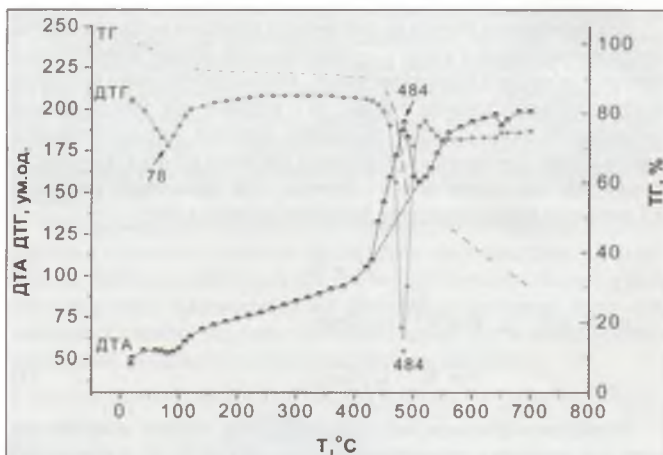


Рис.1 – Термограма фільтрувальної арселонної тканини (вар.9)

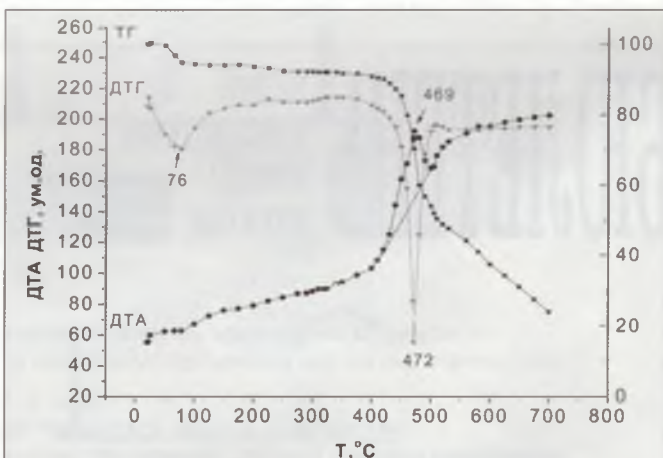


Рис.2 – Термограма фільтрувального нетканого матеріалу з волокна арселон (вар.13)

За подальшого нагрівання приблизно до 400 °С маса зразків вар.9 та 13 залишається сталою, що свідчить про високу термічну стійкість фільтрувальних матеріалів на основі арселенового волокна в термоокиснювальній атмосфері. Помітна втрата маси досліджуваних зразків спостерігається у разі досягнення температури 417–424 °С. Відповідно в цьому температурному інтервалі на ДТА-кривих фіксується екзотермічний максимум. Це є характерною ознакою того, що процес деструкції полімерної основи відбувається за вільнорадикальним механізмом. Замість очікуваного внаслідок розриву хімічних зв'язків поглинання тепла (ендотермічності процесу), на ДТА-кривій фіксується екзотермічний максимум, що свідчить про додатний тепловий ефект процесу (виділення тепла). Причина цього – високоенергетичні процеси рекомбінації (взаємодії) активних частинок (радикалів), які утворюються в процесі термоокиснювальної деструкції макромолекулярних ланцюгів [4,5].

Інтенсивний перебіг термоокиснювальних процесів, що супроводжуються глибоким руйнуванням макромолекулярних ланцюгів полімеру і виділенням газоподібних продуктів, спостерігається у досить вузькому температурному інтервалі 450-500 °С. В даному температурному інтервалі на ДТГ-кривих досліджуваних зразків вар.9 та 13 спостерігається глибокий практично симетричний ДТГ-максимум. Максимальна швидкість термодеструктивних процесів спостерігається й за 484 °С у арселенової тканини вар.9 та 472 °С у нетканого матеріалу з волокна арселон вар.13. За подальшого підвищення температури понад 500 °С швидкість термодеструкції суттєво сповільнюється і зменшення маси зразка в інтервалі 500–700 °С, як видно з характеру ТГ-кривих (рис.1 та 2) набуває практично лінійного характеру. Кінцева втрата маси фільтрувальних матеріалів вар.9 та 13 за температури 700 °С становить відповідно 70 та 76 %. Значення характеристичних параметрів термодеструкції фільтрувальних матеріалів на основі арселенового волокна (температура початку термодеструкції  $T_{поч}$ , температурне положення виділення ДТА- та ДТГ- максимумів, коефіцієнти втрати маси за характеристичних температурах  $\alpha_T$ ) наведено в таблиці.

**Температурні та конверсійні параметри термічної деструкції досліджуваних фільтрувальних матеріалів**

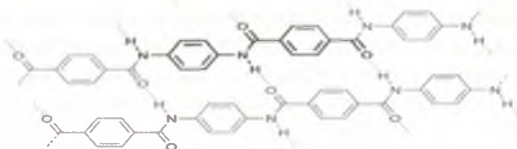
Варіант зразка	Температурні та конверсійні параметри термічної деструкції									
	$T_{поч}$ , °С	$T_{ДТГ}$ , °С	$T_{ДТГ}$ , °С	$T_{ДТГ}$ , °С	$T_{ДТГ}$ , °С	$\alpha_{100}$ , %	$\alpha_{ДТГ}$ , %	$\alpha_{600}$ , %	$\alpha_{700}$ , %	
9	424	484	78	78	484	6,3	38,0	57,9	70,0	
10	476	510	—	510	—	0	1,5	1,5	1,5	
13	417	472	76	76	469	5,5	29,7	62,6	76,0	
14	360	486	60	294	500	3,4	30,9	52,2	68,2	
15	380	509	69	290	530	1,8	33,0	50,7	65,2	

Аналізуючи дані таблиці, можна дійти висновку, що за комплексом термічних та конверсійних характеристик фільтрувальний нетканый матеріал вар.13 за високих температурах характеризується, порівняно з фільтрувальною тканиною вар.9, нижчою термічною стійкістю. На це вказує зміщення основного ДТГ-максимуму в бік нижчих температур, а також вище значення ступеня конверсії (показника втрати маси  $\alpha_T$  за температури 600–700 °С). Так, у досліджуваного нетканого матеріалу вар.13 показник втрати маси  $\alpha_T$  за 600–700 °С є вищим і становить 62,6–76%, ніж у фільтрувальної тканини вар.9 – 57,9–70%. Можливо, що причиною цього є вплив політетрафторетиленової обробки, нанесеної у вар.13, а також структурно-молекулярні й технологічні чинники.

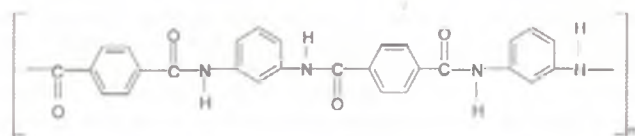
На рис.3 та 4 показано наслідки термогравіметричного аналізу фільтрувальних матеріалів, виготовлених з термостійкого волокна номекс, модифікованого політетрафторетиленом (вар.14) та волокна номекс/кевлар, модифікованого політетрафторетиленом (вар.15).

Волокно номекс належить до групи поліароматичних амідів (арамідів), які є продуктами поліконденсації двоосновних ароматичних кислот або їхніх похідних та ароматичних діамінів [6]. Арамідні волокна характеризуються високою механічною міцністю та термічною стійкістю.

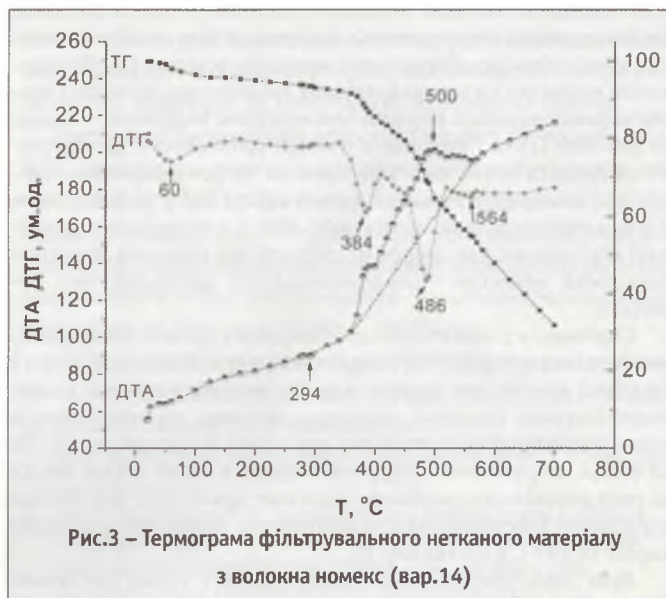
Макромолекула поліароматичних амідів складається з бензольних кілець, з'єднаних один з одним через групу-NH-CO-. Поміж водневими і кисневими відростками молекул сусідніх ланцюгів утворюються міцні водневі зв'язки, що забезпечують високу механічну міцність усього волокна. Структуру параамідного волокна кевлар можна подати такою схемою:



На відміну від параамідного волокна кевлар, волокно номекс належить до так званих метаарамідних волокон загальної формули:



Волокно номекс відрізняється високою термічною стійкістю і здатне тривалий час працювати за температури 250 °С, на короткий час (кілька секунд) температура може підвищуватися до 400–500 °С, а за достатнього запасу міцності – ще вище.



**Рис.3 – Термограма фільтрувального нетканого матеріалу з волокна номекс (вар.14)**



**Рис.4 – Термограма фільтрувального нетканого матеріалу з волокна номекс/кевлар (вар.15)**

Аналіз одержаних термограм (рис. 3 та 4) свідчить про високу термічну стабільність досліджених зразків фільтрувальних нетканних матеріалів на основі волокон номекс та кевлар. Водночас, варто відмітити деякі особливості поведінки цих фільтрувальних матеріалів за умов динамічного нагрівання. На відміну від поліоксазольних та решти типів термостійких матеріалів на основі ароматичних волокон, термоокиснювальна деструкція цих досліджуваних фільтрувальних нетканних матеріалів вар.14 та 15 має явно виражений двостадійний характер. На це вказує наявність двох сходинок на ТГ-кривій, а також наявність відповідних цим сходинкам двох характерних максимумів на ДТГ-кривій в області 384–486 та 404–509 °С. Як і у випадку фільтрувальних матеріалів на основі арселонного волокна, на ДТГ-кривих арамідних матеріалів в низькотемпературній області 100 °С спостерігається слабо виражений максимум, пов'язаний із виділенням вологи. Слід зауважити, що арамідні волокна характеризуються відносно високою гігроскопічністю (у даному випадку розглядається як один з недоліків цих матеріалів): під дією вологи відбувається руйнування міжмолекулярних та внутрімолекулярних водневих зв'язків, що призводить до старіння і погіршення механічної міцності волокна. Деякі виробники, для послаблення негативного впливу вологи на властивості арамідного волокна, піддають його гідрофобізації – хімічній обробці з метою надання йому водовідштовхувальних властивостей.

На ДТА-кривих досліджуваних матеріалів вар.14 та 15 на основі арамідних волокон в області 290–294 °С ідентифікується слабо виражений ендотермічний максимум, пов'язаний із плавленням кристалітів (розм'якшенням) матеріалу волокна [7]. Фільтрувальні матеріали на основі арамідних волокон типу номекс та кевлар характеризуються високою температурою плавлення – порядком 500–600 °С, яка перебуває в температурній області, де відбуваються процеси інтенсивного руйнування макромолекулярних ланцюгів. У випадку досліджених зразків вар.14 та 15 на ДТА-кривих у високотемпературній області 400–600 °С спостерігаються розмиті екзотермічні максимуми, що свідчить про складний, вільнорадикальний механізм термоокиснювальної деструкції цих матеріалів.

Порівняння дериватограм досліджуваних зразків фільтрувальних нетканних матеріалів на основі арамідних волокон вар.14 та 15 свідчить про те, що зразок вар.15, виготовлений на основі модифікованих кевларом арамідних волокон, характеризується підвищеною термічною стійкістю, порівняно зі зразком вар.14. На це вказує ширший температурний інтервал, в якому зразок вар.15 за умов динамічного нагрівання не зазнає ніяких змін. Так, помітна втрата маси спостерігається за температури понад 380 °С у зразка вар.15 та 360 °С у зразка вар.14.

Крім того, температурне положення всіх характеристичних ДТГ- та ДТА-максимумів на дериватограмі зразка вар.15 зміщені в область вищих температур, порівняно із температурами відповідних ДТГ- та ДТА-максимумів на дериватограмі зразка вар.14. Коефіцієнти конверсії (втрати маси)  $\alpha_T$  для характерних температурних точок, а також загальна втрата маси в процесі нагрівання до кінцевих температур (600 та 700 °С) є нижчою: відповідно 52,2 – 68,2 % у зразка вар.14 та 50,7 – 65,2 % у зразка вар.15. Можливо, що це є наслідком впливу на властивості волокна номекс модифікуючої добавки – волокна кевлар, яке, як відомо, належить до одного з найбільш тепло- та термостійких синтетичних полімерних матеріалів.

Аналізуючи дані таблиці, можна також дійти висновку, що за комплексом термічних та конверсійних характеристик фільтрувальний нетканний матеріал вар.14 за високих температур характеризується, порівняно з нетканним матеріалом вар.15, нижчою термічною стійкістю. На це вказує зміщення основного ДТГ-максимуму в бік нижчих температур (у вар.14 температура основного високотемпературного ДТГ-максимуму ( $\alpha_{ДТГ}$ ) становить 30,9%, а у вар.15 – 33%), а також вище значення ступеня конверсії (показника втрати маси  $T$  за 600–700 °С). Так, у досліджуваного нетканного матеріалу вар.14 показник втрати маси за фіксованих максимальних температурах 600 та 700 °С ( $\alpha_{600}$  та  $\alpha_{700}$ ) є вищий і становить 52,2 – 68,2 %, ніж у вар.15 – 50,7 – 65,2%.

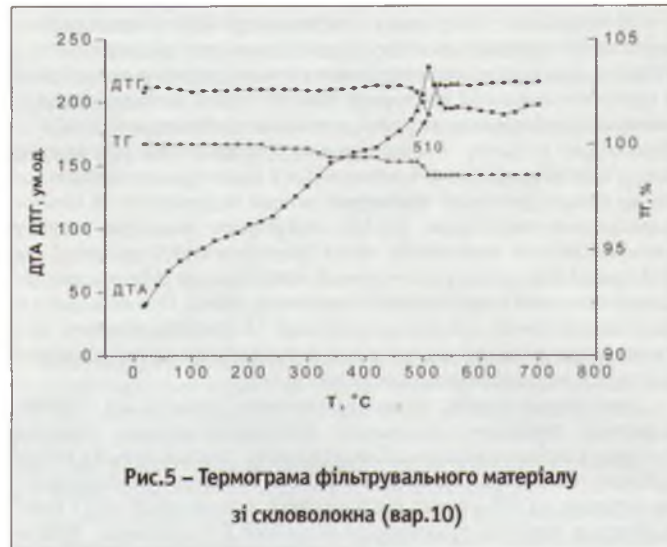


Рис.5 – Термограма фільтрувального матеріалу зі скловолокна (вар.10)

На рис.5 подано дериватограму фільтрувального тканого матеріалу на основі мінерального скловолокна (вар.10). Як і слід було очікувати, фільтрувальний тканний матеріал вар.10 в дослідженому температурному інтервалі практично не зазнає ніяких змін. Деяке зниження маси матеріалу в інтервалі 450–500 °С очевидно зумовлене процесами окиснення органічних компонентів, які використовуються для модифікації поверхні скловолокна.

Аналіз даних таблиці свідчить, що процес термоокиснювальної деструкції цих добавок виявляється у вигляді сходинки на ТГ-кривій, а також взаємозв'язаних ДТГ- та ДТА-максимумів за 510 °С. Температура початку фіксованої втрати маси  $T_{пч}$  у вар.10 є найвищою і становить 476 °С.

Максимальна швидкість втрати маси зразка вар.10 спостерігається за 510 °С, а втрата маси за даної температури ( $\alpha_{ДТГ}$ ) становить 1,5%.

В дослідженому температурному інтервалі 20–700 °С у вар.10 не відбувається ніяких змін. Сумарна втрата маси скловолокном в дослідженому температурному інтервалі за 700 °С  $\alpha_{700}$  становить 1,5%. Все це свідчить про те, що фільтрувальна тканина зі скловолокна вар.10 характеризується високою термічною стійкістю.

## ВИСНОВКИ

1. Проведені дослідження свідчать про високу термічну стійкість фільтрувальних матеріалів на основі волокна арселонного, номекс, кевлар та скловолокна у термоокиснювальній атмосфері. У цих матеріалів на ДТА-кривих у високотемпературній області 400–600 °С спостерігаються розмиті екзотермічні максимуми, що вказує на складний, вільнорадикальний механізм термоокиснювальної деструкції.

2. Найвищою термічною стійкістю характеризується фільтрувальна склотканина, яка у температурному інтервалі 20–700 °С практично не зазнає ніяких змін.

За температури 510 °С спостерігається максимальна швидкість втрати маси зразка, яка становить 1,5%.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. А.А.Конкин, Г.И.Кудрявцев. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна /под ред. А.А.Конкина/. – М.:Химия. 1978. –424 с.
2. R.E.Perepelkin, R.A.Makarova. High temperature resistant polyoxadiazole fibers and jarns. Chemical fibers International ([http:// termoiz.ru/](http://termoiz.ru/))
3. K.E.Perepelkin, O.B.Malan'ina, E.A.Pakshver, R.A. Makarova, // Comparative estimation of aromatic yarns thermal characteristics (polyoxazole, polyimide and polyaramid) // Fibres Chemistry 36 (2004). P. 365-369.
4. Г.П.Гладышев, О.А.Васнецова, Н.И.Машуков. О механизмах деструкции и стабилизации полимеров // Журн. Всесоюз. Хим. О-ва им. Менделеева. –1990.– Т.35, – №5. С.575–579.
5. К.У. Бюллер. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.:Химия, 1984.–1056с.
6. С.А.Павлов, И.В.Журавлева, Ю.И.Толчинский. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. – М.:Химия. – 1983. – 120 с.
7. Справочник по физической химии полимеров, т. 2. 1984, К.: Наукова думка. – С.170

Одержано 30.07.2010