

# 氟碳聚合物在高温下表面 解聚速率常数的测定

何宇中 范秉诚 崔季平

(中国科学院力学研究所 北京 100080)

摘 要

聚四氟乙烯在高温受热条件下发生解聚,并伴有单体  $C_2F_4$  的析出,单体继续发生化学反应。本文用激波管实验方法研究了半径为  $10\mu\text{m}$  和  $70\mu\text{m}$  聚四氟乙烯粉粒在温度为  $1400\text{K}$  至  $3300\text{K}$ , 时间为  $500\mu\text{s}$  条件下解聚机理和表面解聚速率常数的测定,给出了解聚速率常数

$$\omega_s = 1.6\exp(-18400/RT)\text{克}\cdot\text{厘米}^{-2}\cdot\text{秒}^{-1}$$

这一结果与 Steg 与 Lew 的理论结果相比,表现活化能小了一半,而在这一温度范围内,绝对速率小四至五个量级。分析了这两个结果的差异,指出对于高温、大样品、短时间尺度来说,扩散阻滞和逆向解聚起了重要作用。

## 1 引言

聚四氟乙烯具有良好的化学稳定性和热稳定性,在许多工程领域中得到广泛应用。关于聚四氟乙烯的热稳定性研究论文,最早是由 Madorsky 等人<sup>[1]</sup>在 50 年代发表的,其结果一直为工程界沿用至今。他们的研究工作是在比较低的温度下进行的( $< 530^\circ\text{C}$ )。实验中注意到样品的尺寸效应,选用样品比较薄,满足实验的特征时间远大于单体由样品中扩散出来的特征时间,对于厚的样品(厚度 $\sim 0.1$ 毫米),实验过程早期确实看到解聚速率偏低,未达定常速率及不定常向定常转变的现象,除了不定常阶段之外,定常扩散并未造成对解聚速率的影响。1966 年 Wall 等人进一步研究<sup>[2,9]</sup>,采用辐射引发聚四氟乙烯的解聚。样品厚度  $10^{-3}\sim 10^{-1}$  毫米,发现了样品的厚度效应相当严重,厚样品的解聚速率降低,而且表现活化能降低。Wall 等人提出单体由样品中扩散出来有一个过程,即扩散阻滞,它有机会使单体与样品中的自由基再复合而发生逆向解聚<sup>[3]</sup>,即聚合。Wall 对此提出一个考虑扩散阻滞和聚合的模型,但其结果与实验不符而未能成功。考虑到实际工程问题的需要,大多数情况下样品都有一定的厚度。因此, Madorsky 等人的实测解聚速率并不能直接使用,但这并未引起重视。例如作为航天工程的热防护材料,其烧蚀率的理论推算是 Steg 与 Lew<sup>[2]</sup>用 Madorsky 的结果为基础的。另一个

1992年8月18日收到

因素是工程上解聚温度比较高, 而现有实验是在较低温度下进行的, 在低温度下样品中自由基的浓度低, 单体的浓度也低, 聚合的影响必然小。因此, Wall 等人在低温度下研究厚度效应采取用辐照引发解聚, 以增强扩散阻滞下的聚合效应, 现代工程应用中, 例如作为防热烧蚀材料, 其温度都大于  $10^3\text{K}$ , 因此扩散阻滞引起的聚合必然严重。但是高温下的直接观测并未进行过。在高温下如果内部解聚产生受扩散阻滞及聚合的影响降低了对材料的热分解贡献, 总热解速率则不是 Madorsky 所指出的与样品总体积有关, 反而将趋于与表面积成正比的极限情况, 此时需考察的是表面分子解聚机理与内部解聚是否一致, 因此, 在新的实验基础上建立新的模型就是十分必要的。

## 2 实验原理及方法

本工作将采用激波管实验方法对聚四氟乙烯球形粉料进行热解实验研究。激波管方法可以使加热温度超过  $1000\text{K}$ , 同时又有很短的实验时间。球形粉料直径很小 ( $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ ), 但实验时间更短 ( $500\mu\text{s}$ ), 小球中扩散的特征时间仍然远大于实验时间, 符合厚样品条件。考虑到实验条件温度很高, 热解产生的自由基浓度大, 扩散阻滞与聚合效应更加明显地被观测到, 用激波管实验方法研究解聚动力学能做到只包含热解聚效应, 更接近实际使用条件。

实验是在单脉冲激波管中进行的<sup>[4]</sup>。激波管反射区的实验时间为  $500$  微秒, 为了避免管壁吸附, 激波管整体加热, 保持  $340\text{K}$  温度, 驱动气体为氢气, 被驱动气体为氩气, 聚四氟乙烯粉体样品, 由上海氟材料研究所提供, 一种为半径  $10$  微米小球粉体, 一种为半径  $70$  微米的粉体。置入量每次  $50$  毫克, 每次实验完毕用绸布擦拭内壁, 去除残留物。激波马赫数由  $1.9$  至  $3.5$  之间, 反射激波后温度由  $1400\text{K}$  至  $3300\text{K}$ , 反射区密度在  $0.3 \sim 0.6$  标准密度之间, 其中低的标准密度是针对  $70$  微米半径的球体的。

小球粉体放在激波管距尾盖  $20$  厘米处, 这一点是重要的, 专门做过对比实验, 发现将粉体放在尾盖处, 受激波加热后的粉体热解很小, 其原因是粉体需要经过入射激波后的气流扬起, 并经过一段时间后由波后气流诱导加速, 达到近于激波后气流速度, 进入反射激波后的区域, 也就是说小球在反射激波后气体中, 是在高速运动中受到加热的, 为了简化这一小球的加热过程, 把小球的曲度拉平成前缘尖锐的平板, 考察其热边界层的生长, 并近似视为不可压缩流体, 于是得到近似的小球边界层厚度  $\delta_b$ :

$$\delta_b^2 = \frac{K}{\rho C_p u_p} r \quad (1)$$

其中  $K$  为氩气的热传导系数,  $\rho$  为气体密度,  $C_p$  为气体定压比热,  $r$  为小球半径,  $u_p$  为小球的速度。引入分子自由程  $\Lambda$  与热传导系数  $K$  之间的关系, 最后得到

$$\frac{\delta_b}{\Lambda} = 0.57 \frac{1}{M^{1/2}} \left( \frac{r}{\Lambda} \right)^{1/2} \quad (2)$$

其中  $M$  为小球相对气流运动的马赫数, 对于我们目前的情况,  $\delta_b / \Lambda \sim 10^\circ$ 。为了简化近似作自由分子流处理而得小球传热的  $B_{io} t$  数表达式

$$B_i = \frac{\rho u_p C_p r}{K_i} \quad (3)$$

其中  $K_p$  为聚四氟乙烯材料的热导系数。本实验中所用的各种状态其  $B_i$  数在 6 以上, 实验时间 500 微秒, 对  $r = 10^{-3}$  厘米球的 Fourier 数  $F_0$  为  $5 \times 10^{-1}$ , 对  $r = 7 \times 10^{-3}$  厘米球为  $1 \times 10^{-2}$ , 可以见得小球在绝大部分实验时间内温度与气体的温度很接近。

受激波加热后的球体发生热解聚, 解聚初产物主要为  $C_2F_4$ 。在实验时间 500 微秒内, 在我们所用的温度范围内,  $C_2F_4$  将部分裂解成  $CF_2$  卡宾基, 稀疏波到达后  $CF_2$  将再复合而成不同碳数的全氟烯, 主要分布在碳数为 2 到 5。稀疏波过后立即由激波管中将原低压室气体采入一体积  $V_0 = 2$  升的小室中。这一小室事先抽空好, 实验一停止打开连于激波管上的阀门即可完成此步骤。 $V_0$  设计比激波管低压室体积大一倍左右, 保证了只简单开阀就能将原低压室实验气体全部采入。这样就可以进行全样分析, 即不遗漏地采集了聚四氟乙烯全部解聚产物。由  $V_0$  为 2 升的小室中提取标准压力下 5 毫升的样品进入色谱进行浓度分析。使用上分厂 103 气相色谱仪, 色谱柱为 2 米 GDX-103 填充柱, 用火焰离子检测器检测, 色谱柱分离性能用煤科院的色谱-质谱-计算机联用仪进行标定, 从色谱图上分析得出采样小室中的各种氟碳化合物的浓度  $C_i$ 。通过下式得到当次实验解聚产物的总质量  $\Delta m$ :

$$\Delta m = \frac{P_0 V_0}{P_i V_i} \sum_i C_i m_i \quad (4)$$

其中  $C_i$  为  $i$  组元氟碳化合物的色谱检测浓度,  $m_i$  为  $i$  组元氟碳化合物的克分子量。  $P_0, V_0$  为采样室的压力与体积,  $P_i, V_i$  为室温下的标准压力和克分子体积。已知激波管实验时间  $\Delta \tau$ , 则可以求出解聚速率

$$W = \Delta m \cdot \Delta \tau^{-1} \quad (5)$$

对  $r = 10^{-3}$  厘米与  $r = 7 \times 10^{-3}$  厘米两种粉体, 在实验中使用的是一样的投入量  $m = 50$  毫克。但由于粉径不同, 其总表面积  $A = \frac{3m}{r\rho}$  不同, 其中  $\rho$  为聚四氟乙烯材料密度, 于是定义一个表面解聚速率常数

$$\omega_s = \frac{r\rho}{3m} W \quad (6)$$

对大小不同粒径的粉体具有同一个  $\omega_s$  值, 表明解聚速率是和表面积大小成正比的一个实验验证。应当指出 Madorsky<sup>[1]</sup>在  $T < 800K$  用薄样品所做的实验结果与目前的结果是不同的, 在那里  $W$  是与样品的投入量  $m$ , 或者说与样品的体积成正比, 而有体积解聚速率常数

$$\omega_v = W \cdot \frac{\rho}{m} \quad (7)$$

### 3 实验结果

对以上所述的两种小球粉, 按 (6) 式测定其不同实验条件下的解聚速率常数  $\omega_s$ , 作  $\lg \omega_s \sim 1/T$  图, 发现有 Arrhenius 关系, 见图 1。

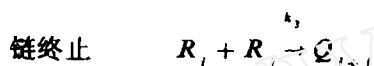
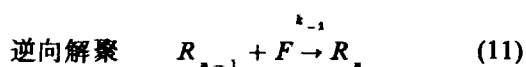
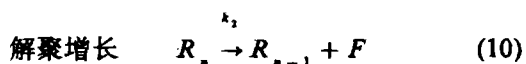
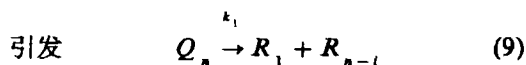
$$\omega_s = 1.6 \exp(-18400/RT) \text{克 cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} (1400K < T < 3300K) \quad (8)$$

目前的结果与 Madorsky 的结果有很大差别, 其一是我们研究得到的是表面解聚速率常数, 而 Madorsky 得到的是体积解聚速率常数。第二是解聚过程的表现活化能相差甚大。

Madorsky 的结果  $E=81$  千卡/mol, 而目前的结果为  $E=18$  千卡/mol.

#### 4 结果的讨论

我们认为这样重大的差别的本质在于我们目前的实验条件下, 扩散过程和逆向解聚过程必须考虑, 而这两个因素在 Madorsky 的实验中是不重要的. 考虑样品中的反应过程, 如 Wall 所述<sup>[3]</sup>:



其中  $Q$  为聚四氟乙烯,  $R$  为长链自由基,  $F$  为四氟乙烯单体. 于是对于一维平板问题可直接写出描述解聚—逆解聚的反应扩散方程

$$\frac{\partial[F]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[F]}{\partial x^2} + k_2[R] - k_{-2}[R][F] \quad (12)$$

边界条件

$$\frac{\partial[F(0,t)]}{\partial x} = 0 \quad (13)$$

$$[F(\delta,t)] = 0 \quad (14)$$

初条件

$$[F(x,0)] = 0 \quad (15)$$

以及样品解聚速率

$$W = D \frac{\partial[F(0,t)]}{\partial x} \cdot A \quad (16)$$

其中  $D$  为扩散系数,  $A$  为表面积,  $\delta$  为样品的半厚度, 最后解得

$$W = 2\delta A k_2 [R] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 + Z^2} \left[1 - e^{-\left[\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \frac{t}{\tau_D} + \frac{t}{\tau_r}\right]}\right] \quad (17)$$

其中  $\tau_D$  为扩散特征时间,  $\tau_r$  为复合特征时间

$$\tau_D = \delta^2 \cdot D^{-1} \quad (18)$$

$$\tau_r = k_{-2}^{-1} [R]^{-1} \quad (19)$$

而  $Z$  为无因次厚度,

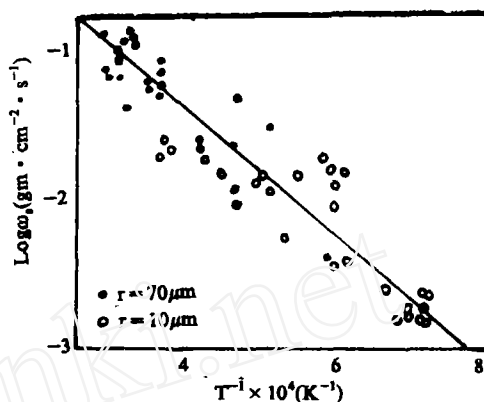


Fig.1 Arrhenius plot [ $\log \omega_0$ , ( $\text{gm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) against  $1/T$ ] for the surface thermal degradation rate constant of polytetrafluoroethylene.

$$Z^2 = k_{-2}[R]D^{-1}\delta^2 \quad (20)$$

当 $t$ 大于 $\tau_D$ 或者 $\tau$ 时, (17) 退化为定常解

$$W = \delta A k_2 [R] \tanh Z \cdot Z^{-1} \quad (21)$$

当 $Z \ll 1$ 时, 有

$$W = k_2 [R] \nu \quad (22)$$

或者

$$\omega_p = k_2 [R] \quad (23)$$

当 $Z \gg 1$ 时, 有

$$W = k_2 [R]^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot k_{-2}^{-1/2} \cdot A \quad (24)$$

或者

$$\omega_p = k_2 [R]^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot k_{-2}^{-1/2} \quad (25)$$

对 (23) 式, Madorsky 的实验以及文献 [3] 对其中的  $[R]$  和  $k_2$  的讨论已十分全面, 但应指出的是  $[R]$  中包含反应 (9) 的速率常数  $k_1$ , 其指前因子和激活能都过大, 根本不能用来将  $[R]$  外推到我们目前考虑的温度范围中来. Wall 也曾经指出, 由于高温下, 样品含有大量的短链自由基, 在样品中有强的终止作用,  $[R]$  的形式自然应当与低温不同. 由于  $[R]$  的形式在我们温度范围尚无法确定, 以及顾及  $\omega_p$  的激活能实测结果只有 18.4 千卡·克分子<sup>-1</sup>, 我们建议  $[R]$  暂取一个固定值, 它处于低温区高端和  $[R]$  的极限值之间,  $[R] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 对于  $k_2$ , 低温区的实测激活能为 36 千卡/mol. 但顾及  $\omega_p$  的激活能只有 18.4 千卡/mol, 这也是不合理的. 我们建议加以修订, 取为两者之间的中值 27.4 千卡/mol, 并且建议高温区与低温区  $k_2$  的分界在 1000K. 于是有  $k_2 = 6 \times 10^7 \cdot \exp(-27400/RT) \text{ 秒}^{-1}$  ( $1400\text{K} < T < 3300\text{K}$ ). 这样  $k_{-2}$  就可以由  $\omega_p$  的形式所决定,  $k_{-2} = 1.6 \times 10^8 \cdot \exp(-18000/RT) \text{ 厘米}^3 \text{ mol} \cdot \text{秒}$  ( $1400\text{K} < T < 3300\text{K}$ ). 对于  $D$ , 我们取氢在  $\gamma$  射线辐照过的聚四氟乙烯中的扩散系数值  $D = 10^{-7} \text{ 厘米}^2 \cdot \text{秒}^{-1}$

用以上确定的参数考察目前我们实验条件下扩散与逆向解聚效应的大小, 为此我们用平板问题的解于球的问题, 只是将半厚度改为半径, 于是立刻可以算得, 对  $r = 10^{-3} \text{ 厘米}$  小球, 其无量纲尺寸  $Z = 10^2$ , 特征扩散时间  $\tau_D = 10 \text{ 秒}$ , 复合特征时间  $\tau_c = 10^{-3} \text{ 秒}$ . 可见目前实验条件下, 扩散与逆向解聚效应是重要的.

现在讨论半厚度  $\delta = 10^{-3} \text{ 厘米}$  的薄片样品由低温到高温全部区域的表现表面解聚速率  $\omega_p$  随温度变化的关系. 在  $650\text{K} < T < 800\text{K}$  之间有 Madorsky 的实验约化成的表现解聚速率常数  $\omega_p = 3 \times 10^{15} \cdot \exp(-80500/RT) \cdot \text{克} \cdot \text{厘米}^{-2} \cdot \text{秒}^{-1}$ . 在  $1400\text{K} < T < 3300\text{K}$  时有目前的实验结果  $\omega_p = 1.6 \cdot \exp(-18400/RT) \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-2} \cdot \text{秒}^{-1}$ . 中间区域无实验结果, 且由于  $[R]$  作为  $T$  的函数在这一区域中未能确定, 所以 (21) 式不能确定. 如我们将高温段的实验结果与低温段的实验结果各自向中间段延伸, 交叉点在  $T = 900\text{K}$  左右, 其当地的无量纲尺寸  $Z = 1$ . 对低温段区域有  $Z \ll 1$ . 这也从中论证了考虑扩散与逆向解聚效应的区域

划分的合理性。(见图2)

目前工程上常使用 Steg 与 Lew 的理论公式<sup>[2]</sup>, Steg 与 Lew 的工作是对半无限样品解聚-传热问题, 表面为高温, 深部为常温, 求其温度分布然后使用 Madorsky 的解聚速率常数, 得出以表面温度为变量的表观表面解聚速率。从目前的研究看, 由于未考虑样品中的扩散阻滞与聚合, 高估了材料的烧蚀速率。李廷林最近在燃气中进行的烧蚀实验<sup>[5]</sup>, 也更支持于本实验研究的结果, 与 Steg 同 Lew 的预期相差甚远。(见图3)

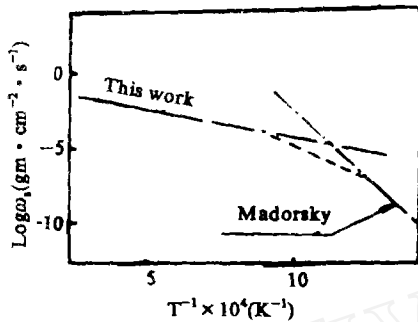


Fig.2 Surface thermal degradation rate constant of polytetrafluoroethylene specimen of a half thickness  $\delta = 10^{-3}$ cm.

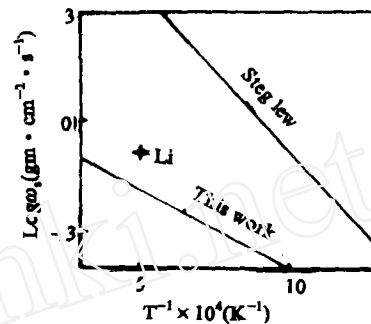


Fig.3 The comparison of the thermal ablation rate of a thick PTFE specimen estimated by Steg and Lew, the experimental result of present work, and the result of an ablation test given by Li<sup>[5]</sup>

本研究受国家自然科学基金, 国防科工委预研基金及中科院力学所所长择优基金的支持。在研究中承蒙上海市有机氟材料研究所朱霞珍提供样品及有益的建议, 上海分析仪器厂陈志敏提供有关色谱柱的技术, 煤炭科学院煤化所曹淑波进行色谱柱分离性能鉴定, 在此一并致谢。参加实验工作的还有中科院力学所刘玉珍。

#### 参 考 文 献

- [1] Madorsky, S.L. et, al, *J.Res. NBS*.51 327(1953).
- [2] Steg, L. and Lew, H., *Hypersonic Ablation in The High Temperature Aspects of Hypersonic Flow*, P.629, Pergman Press (1964).
- [3] Wall, L.A., *Fluoropolymers* Chap. 12, John Wiley & Sons, Inc. (1972).
- [4] 范秉诚, 崔季平, “气动实验与测量控制”, 4, No.3, 58(1990).
- [5] 李廷林, 私人通讯, 亦见航天工业部科研生产司预研文集第一册。

# Single Pulse Shock Tube Studies on the Decomposition of Fluoropolymers

He Yuzhong Fan Bingcheng Cui Jiping  
(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences)

## Abstract

This paper is concerned with the kinetics of thermal decomposition of polytetrafluoroethylene at high temperature. Powder of spherical polytetrafluoroethylene, radius  $10\mu\text{m}$  and  $70\mu\text{m}$  are decomposed in a single pulse shock tube with argon as working gas. The duration of the heating time is  $500\mu\text{s}$ . The result is described as surface degradation rate constant.

$$\omega_s = 1.6 \exp(-18400 / RT) \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} (1400\text{K} < T < 3300\text{K}).$$

This is quite different with theory given by Steg and Lew based on the experiment study of Madorsky *et al.* We have pointed that the difference are caused by the effects of diffusion process and reverse depolymerization of the monomer in the specimen of our experiment as the temperature is high while the scale of specimen is large enough.