

Л.Н. ИГНАТЬЕВА, В.Г. КУРЯВЫЙ, Г.А. ЗВЕРЕВ, В.М. БУЗНИК

Материал, полученный при деструкции политетрафторэтилена в плазме электрического разряда между никелевыми электродами

Проведена совместная деструкция политетрафторэтилена (ПТФЭ) и никельсодержащих электродов в плазме высоковольтного импульсного разряда. Было обнаружено, что за счет разрушения ПТФЭ происходит образование углеродного материала, часть исходного ПТФЭ сохраняется с образованием композитного материала ПТФЭ–углерод. Изучены физико-химические свойства полученного материала.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, плазма, КР спектроскопия, ИК спектроскопия, углеродный материал.

Material obtained by polytetrafluoroethylene destruction in electric discharge plasma between nickel electrodes. L.N. IGNAT'eva, V.G. KURAVYI, G.A. ZVEREV, (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), V.M. BUZNIK (Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow).

Destruction of polytetrafluoroethylene (PTFE) and nickel-containing electrodes in plasma of the high-voltage pulse discharge was conducted. It was revealed that there is a formation of a carbon material at the expense of PTFE destruction, the part of the initial PTFE remains with formation of a composite material PTFE–carbon. The physical and chemical properties of the received material were studied.

Key words: polytetrafluoroethylene, plasma, Raman spectroscopy, IR spectroscopy, carbon material.

Композитные материалы, полученные на основе фторполимеров, в силу своих, зачастую уникальных, свойств нашли широкое применение в различных областях от атомной промышленности до медицины и быта. Быстрое развитие современных технологий и рост требований к ним определяют задачи разработки новых способов получения композитов и исследования их свойств. Среди композитов в настоящее время широкое распространение получили материалы, в которых повышение механических и триботехнических свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ) обеспечивается путем введения в полимерную матрицу наполнителей различного типа: дисперсных, волокнистых, ультрадисперсных. Это могут быть углеродные волокна с дисперсными наполнителями (скрытокристаллический графит, кокс, дисульфид молибдена, порошки бронзы, оксида свинца) [9]. В частности, в работе [9] показано, что модифицирование ПТФЭ углеродным наполнителем влияет на характер формирующейся надмолекулярной структуры, изменяя степень кристалличности полимера. Это приводит к улучшению механических

ИГНАТЬЕВА Лидия Николаевна – доктор химических наук, заведующая лабораторией, КУРЯВЫЙ Валерий Георгиевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, *ЗВЕРЕВ Григорий Александрович – научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), БУЗНИК Вячеслав Михайлович – академик, советник генерального директора (Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва). *E-mail: zverev@ich.dvo.ru

Работа поддержана грантом ДВО РАН № 183014.

и триботехнических свойств композиционного материала. Большое внимание уделяется модифицированию уже существующих фторполимеров, в том числе ПТФЭ, различными способами. Например, пиролизическим переделом ПТФЭ в Институте химии был получен материал «ФОРУМ» [10]. Несмотря на многолетний опыт практического использования ПТФЭ, исследование его возможностей продолжается по сей день [2].

Среди новых методов, уже зарекомендовавших себя как перспективные для обработки ПТФЭ и создания композитов на его основе, следует выделить деструкцию ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда (разработка В.Г. Курявого, Институт химии ДВО РАН, 2008 г. [5]). Было показано, что таким образом можно получить дисперсные композитные порошки для создания функциональных материалов [7]. Серьезным пробелом является отсутствие детальных исследований строения, молекулярного состава, морфологии, фазового состава и термических свойств полученных этим новым методом веществ, без чего отсутствует понимание особенностей и путей формирования материалов на основе ПТФЭ или с его участием. На восполнение этого пробела нацелена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Деструкцию ПТФЭ марки Ф-4 проводили в плазме высоковольтного электрического разряда на воздухе. Метод получения композитов и установка для деструкции ПТФЭ были разработаны и запатентованы в Институте химии ДВО РАН [6]. Схема установки приведена на рис. 1. Амплитуда подаваемых импульсов генератора на разомкнутой нагрузке составляла 9 кВ, частота следования импульсов – 2000 Гц, длительность импульсов ~100 мкс. После подачи на электроды высоковольтного импульсного напряжения между электродами возникает плазменный разряд, в который вводятся два стержня политетрафторэтилена; в результате происходит разрушение ПТФЭ с переходом в газовую фазу, которая осаждается на стенках реактора. Исходное расстояние между электродами 5 мм.

ИК спектры поглощения регистрировали при комнатной температуре на спектрометре VERTEX 70 в области $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, ошибка измерения частот не более $0,5\text{ см}^{-1}$.

Дифференциально-сканирующий анализ (ДСК) проводили на приборе STA-449C фирмы NETZSCH, термогравиметрический анализ (ТГ) – на приборе TG 209 F1 фирмы NETZSCH. В обоих случаях для измерения использовали платиновый тигель с крышкой, аналогичный тигель с крышкой – в качестве образца сравнения. Скорость нагрева 5 °C/мин в потоке сухого аргона. Масса исследуемого образца 11,953 мг.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE по методу Брегга–Брентано без вращения образца в CuK_α -излучении.

Спектры комбинационного рассеивания снимали на конфокальном микроскопе комбинационного рассеивания WITec alpha500. Длина волны лазера 532 нм, время накопления сигнала 0,5 с с усреднением по 10 спектрам, погрешность измерения 4 см^{-1} .

Спектры комбинационного рассеивания снимали на конфокальном микроскопе комбинационного рассеивания WITec alpha500. Длина волны лазера 532 нм, время накопления сигнала 0,5 с с усреднением по 10 спектрам, погрешность измерения 4 см^{-1} .

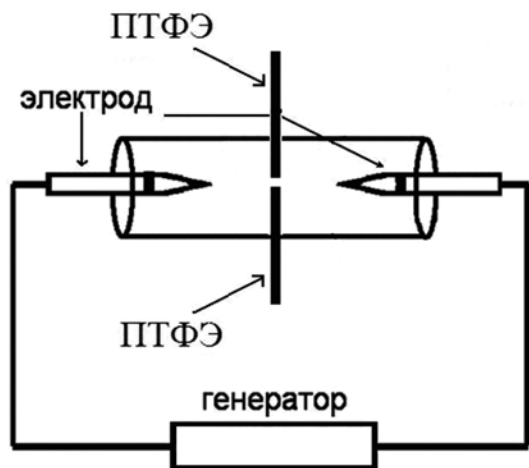


Рис. 1. Схема установки для деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда

Результаты и их обсуждение

В ходе деструкции происходит разрушение ПТФЭ, визуально материал электродов не разрушается. Образец представляет собой слипшийся мелкодисперсный порошок черного цвета (рис. 2а). В спектре КР (рис. 2б) присутствуют полосы при 1350 и 1580 см^{-1} , характерные для углеродных графитоподобных материалов [3]. Вероятно, происходит разрушение цепочек $-(\text{CF}_2)_n-$ политетрафторэтилена, освободившийся углерод образует сажу и другие углеродные материалы.

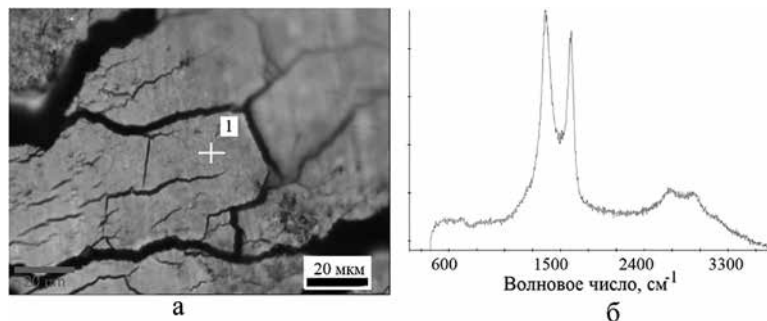


Рис. 2. Образец – композитный материал, полученный методом деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда: микрофотография (а) и КР спектр (б), полученный в точке 1 при анализе на рамановском микроскопе

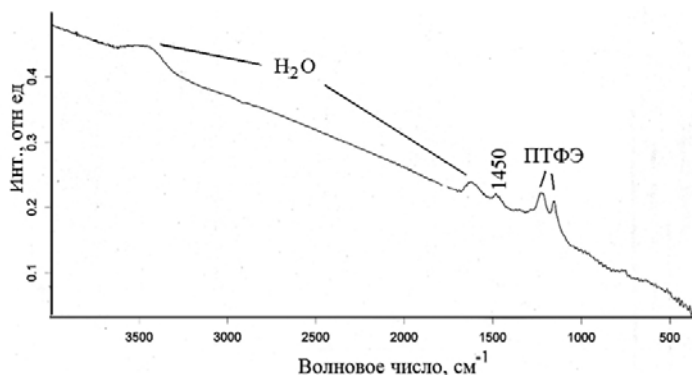


Рис. 3. ИК спектр композитного материала, полученного методом деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда

Для того чтобы определить, сохраняется ли ПТФЭ после деструкции, образец был изучен методом ИК спектроскопии. В ИК спектре (рис. 3) присутствуют интенсивные полосы при 1213 см^{-1} и 1150 см^{-1} , характеризующие валентные колебания С–F в $-\text{CF}_2-$ группировках, характерных для ПТФЭ [4].

В целом кристалличность ПТФЭ, входящего в состав образца, сохраняется, что видно из интенсивного рефлекса при $2\theta = 18^\circ$ на рентгенограмме образца (рис. 4) [8].

Одним из достоинств ПТФЭ является термостойкость, поэтому нами были изучены термические свойства полученного материала. Как видно из кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 5а), пик при 326 $^\circ\text{C}$ идентичен наблюдаемому на

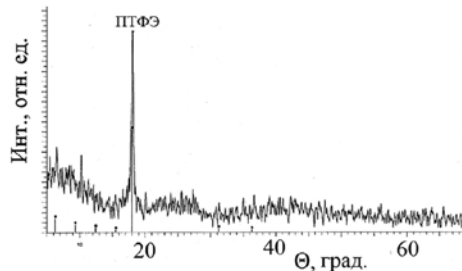


Рис. 4. РФА композитного материала, полученного методом деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда

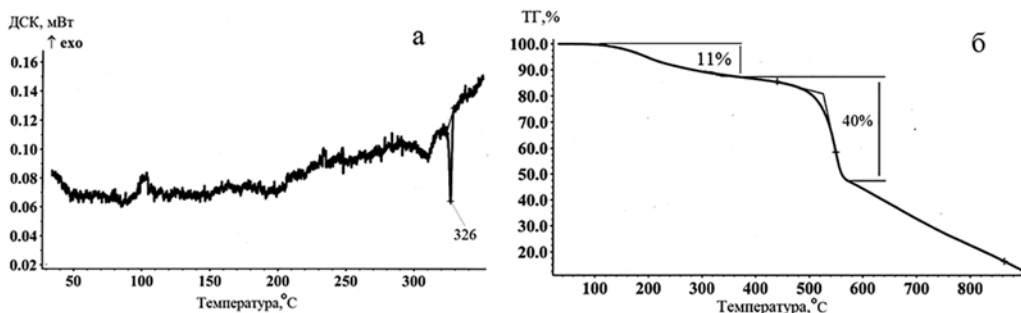


Рис. 5. ДСК (а) и ТГ (б) кривые композитного материала, полученного методом деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда

ДСК кривой исходного (кристаллического) ПТФЭ [1] и соответствует пику плавления ПТФЭ.

Интенсивная потеря массы образца происходит в диапазоне от 370 до 580 °С (рис. 5б), вероятно, она связана с пиролизом входящего в состав образца ПТФЭ [1]. Потеря массы ~11 % в районе 100 °С, возможно, происходит за счет испарения воды, которую образец мог абсорбировать из воздуха. Дальнейшая потеря массы при температуре выше 600 °С, вероятно, происходит в результате возгонки входящего в состав образца углеродного материала.

Заключение

Метод деструкции ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда с использованием никелевых электродов позволяет получить дисперсный порошок, в состав которого входят ПТФЭ и углерод, что указывает на возможность получения данным методом на воздухе композитных материалов на основе ПТФЭ и углерода. Термические свойства сохранившегося ПТФЭ при таком способе модификации остаются неизменными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. Металлополимерные композиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
2. Бузник В.М., Вопилов Ю.Е., Игнатъева Л.Н., Смирнов М.А., Торопов А.Н., Юрков Г.Ю. Особенности строения фторсодержащих парафинов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2015. Т. 57, № 4. С. 323–332.
3. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.И., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50, № 1. С. 83–91.
4. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52, № 3. С. 139–142.
5. Куравый В.Г., Игнатъева Л.Н., Устинов А.В., Кайдалова Т.А., Зверев Г.А., Бузник В.М. Нанообъекты, полученные при деструкции политетрафторэтилена в плазме электрического разряда между стальными электродами // Материаловедение. 2011. № 3. С. 46–52.
6. Куравый В.Г., Бузник В. М. Способ получения нанодисперсного фторорганического материала: пат. 2341536 РФ. № 2007129178/04; заявл. 30.07.2007; опубл. 20.12.2008, Бюл. № 35.
7. Куравый В.Г., Ткаченко И.А., Зверев Г.А., Игнатъева Л.Н., Павлов А.Д., Бузник В.М. Строение и магнитные свойства железосодержащего композита, полученного на основе ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда // Перспективные материалы. 2013. № 8. С. 74–79.
8. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М., Игнатъева Л.Н., Антипов Е.М. Рентгенографический анализ политетрафторэтилена // Кристаллография. 2010. Т. 55, № 4. С. 651–656.
9. Негров Д.А. Влияние энергии ультразвуковых колебаний на структуру и свойства полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Омск, 2009. 25 с.
10. Цветников А.А. Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 18–22.