Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 6

ТВЕРЬ 2014

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, д.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;
Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – 484 с.

ISBN 978-5-7609-0971-8
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-0971-8
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2014
© Тверской государственный университет, 2014

УДК 620.178+543.51

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

А.П. Кощеев, П.В. Горохов, А.А. Перов, С.А. Хатипов
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
105064, Россия, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6
koscheev@nifhi.ru

Аннотация: С помощью термодесорбционной масс-спектрометрии исследовано влияние наноалмазного наполнителя на терморазложение композитов политетраторэтилена при вакуумном пиролизе. Обнаружено, что присутствие наноалмазов приводит к существенному изменению как температурных профилей, так и химического состава продуктов терморазложения.
Ключевые слова: *композиты политетрафторэтилена, детонационный наноалмаз, термодеструкция, термодесорбционная масс-спектрометрия.*

Введение

Для улучшения некоторых свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ) широко используется введение различных неорганических наполнителей [1]. Практические применения таких композитов ПТФЭ требуют изучения их термической стабильности. Подобные исследования имеют значение также для разработки способов утилизации отходов ПТФЭ [2]. Основная масса работ в этой области выполняется с помощью метода термогравиметрии (см., например, [3]). Только в нескольких работах получена информация о химическом составе продуктов терморазложения композитов ПТФЭ [2, 4].

Ультрадисперсные детонационные алмазы (УДА) являются перспективным материалом для использования в качестве нанонаполнителей полимеров [5-7], в частности, ПТФЭ [8-10]. Сведений о термостабильности и продуктах терморазложения композита УДА/ПТФЭ в литературе не обнаружено. В данной работе исследовано влияние УДА на особенности процесса термодеструкции (температурные профили и химический состав выделяющихся газов) композитов УДА/ПТФЭ в вакууме.

Методика эксперимента

В качестве наполнителя использован УДА типа *К2* (Красноярск), синтезированный при детонации смеси тротил/гексоген в среде углекислого газа с последующей кислотной очисткой. Свойства УДА *К2* описаны в [11]. Средний размер частиц составлял 4 *нм*, удельная поверхность – 290 $м^2/г$.

Композиты УДА/ПТФЭ готовили механическим диспергированием смеси фторопласта марки Ф – 4 и наполнителя (УДА $K2$ – Красноярск) с последующим прессованием и спеканием при температуре $380°C$. Исследованы также композиты ПТФЭ со «стандартными» наполнителями (кокс, кобальт, угле- и стекловолокно – до 20 *вес. %*). В качестве модельных фторполимеров с химически модифицированной структурой цепей использованы сополимер FEP–Teflon (DuPont) и радиационно-модифицированный (γ – кванты, 20 *Мрад*) Ф – 4 [12].

Термическое разложение композитов ПТФЭ с УДА-наполнителем (0,03-10 *вес. %*) в процессе программированного нагрева ($5°C/мин$) до $700°C$ в вакууме контролировали с помощью масс-спектрометра МХ7304.

Результаты и их обсуждение

Основным продуктом пиролиза исходного (без наполнителя) Ф – 4 в интервале $420-700°C$ (температура пика $\sim 580°C$) - является мономер C_2F_4 (m/z = 31, 50, 81, 100) с небольшим содержанием ($\sim 3\%$) C_3F_6 (m/z = 69, 131, 150) – см. рис. 1 и 2.

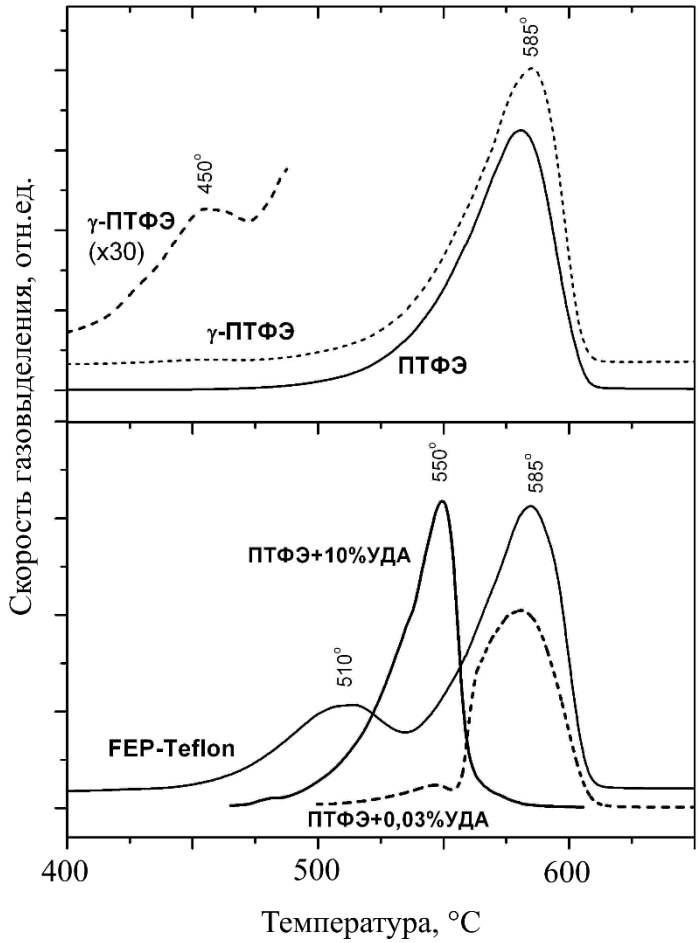

Рис. 1. Температурные профили газовыделения из ПТФЭ различных типов.

Дополнительное газовыделение наблюдается для УДА/ПТФЭ композита вблизи $550°C$. Этот пик $550°C$ становится доминирующим при высоких концентрациях УДА (см. рис. 1). При концентрации 10% УДА температура разложения половины массы полимера снижается до $540°C$ по сравнению с $570°C$ для чистого ПТФЭ (см. рис. 3).

Масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся из УДА/ПТФЭ композита при пиролизе, демонстрируют увеличение интенсивности ионных фрагментов CF_3^+ и $C_3F_5^+$ и появление «тяжелых» фрагментов $C_4F_7^+$, $C_5F_9^+$ и др. по сравнению с чистым ПТФЭ (см. рис. 2).

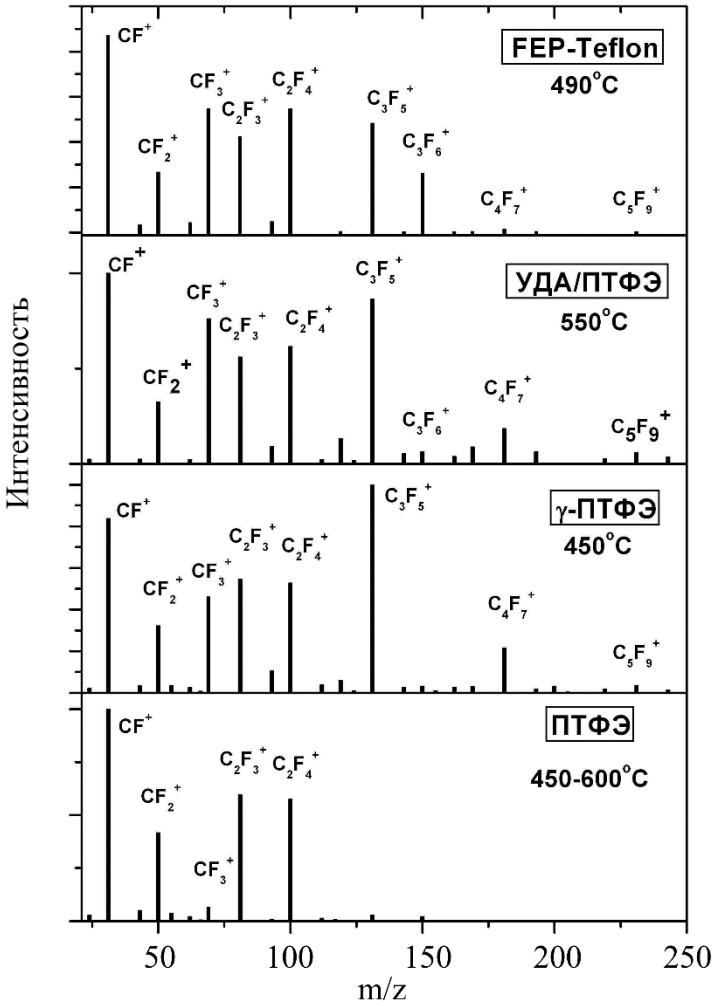

Рис. 2. Масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся при пиролизе ПТФЭ различных типов.

Дополнительное «низкотемпературное» газовыделение наблюдалось также для сополимера FEP вблизи $500°C$ и γ – модифицированного ПТФЭ вблизи $450°C$ (см. рис. 1). В этих случаях, как и для УДА/ПТФЭ композита,

наблюдалась десорбция «тяжелых» молекул C_xF_y (см. рис. 2, Таблицу 1), отсутствующих в исходном ПТФЭ.

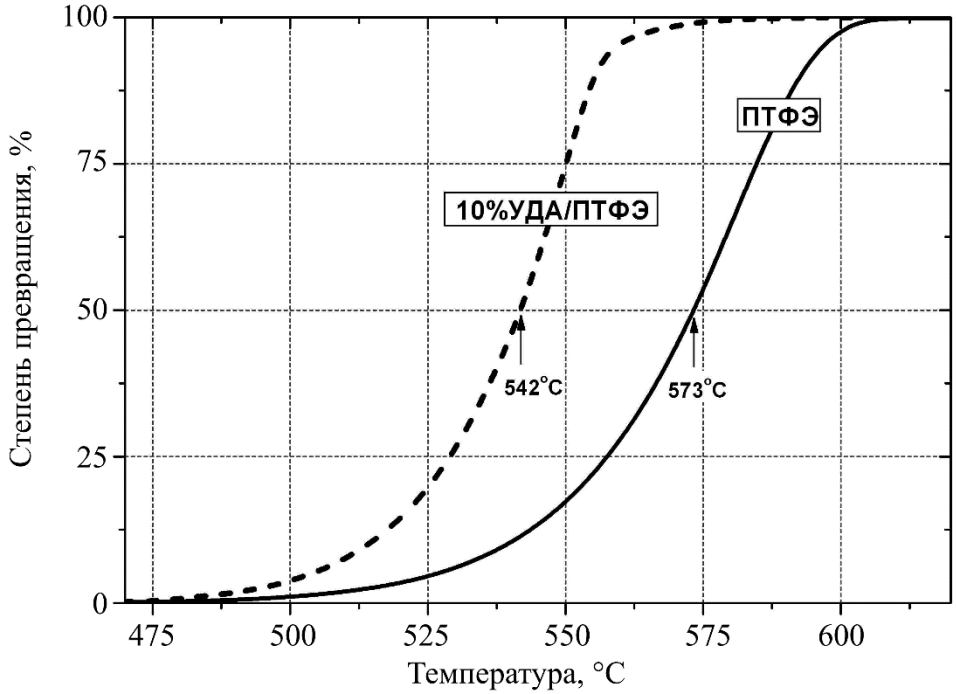

Рис. 3. Кривые терморазложения ПТФЭ и УДА/ПТФЭ.

Таблица 1. Интегральные интенсивности ионных фрагментов (*усл. ед.*) в масс-спектре газовой смеси, выделившейся из ПТФЭ различных типов в интервале $200-700°C$

Фрагмент	Ф – 4	0,03% УДА/ Ф – 4	10% УДА/ Ф – 4	FEP–Teflon	γ – Ф – 4
CF_2	1	1	1	1	1
C_2F_3	1,66	1,70	1,70	1,66	1,68
C_2F_4	1,44	1,60	1,69	1,59	1,54
CF_3	0,22	0,32	1,36	0,60	0,44
C_3F_3	0,010	0,026	0,176	0,056	0,048
C_2F_5	0,001	0,006	0,21	0,015	0,024
C_3F_5	0,095	0,21	1,33	0,47	0,36
C_3F_6	0,046	0,098	0,17	0,23	0,096

Температурные профили термодесорбции были одинаковыми для всех ионных фрагментов масс-спектра в случае исходного ПТФЭ (см. рис. 4), что свидетельствует об «одноступенчатом» механизме терморазложения ПТФЭ. Такая же особенность наблюдалась и для ПТФЭ с «традиционными» наполнителями (кокс, кобальт и др.).

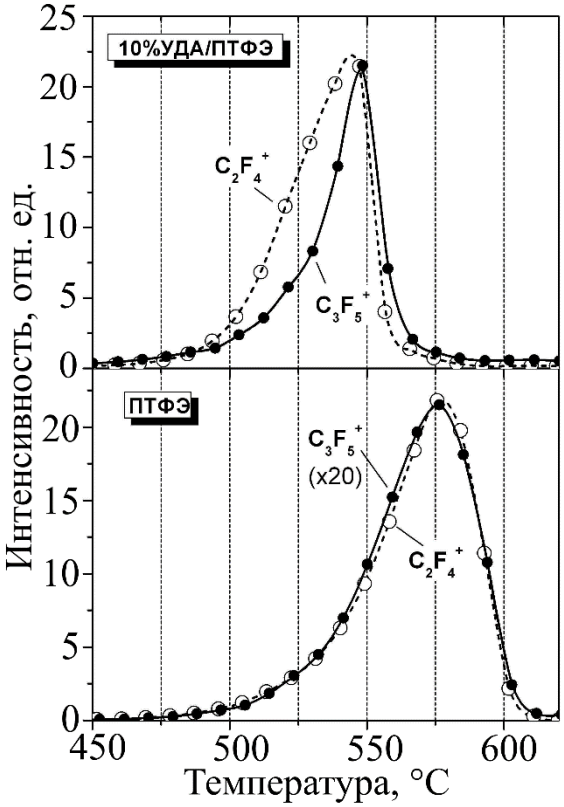

Рис. 4. Температурные профили масс-спектрометрических пиков $C_2F_4^+$ ($m/z = 100$) и $C_3F_5^+$ ($m/z = 131$) при разложении ПТФЭ и композита УДА/ПТФЭ.

В случае УДА/ПТФЭ композита профили десорбции разных компонентов масс-спектра существенно различались (см. рис. 4), свидетельствуя о существовании нескольких механизмов термической деградации (различный состав продуктов терморазложения при разных температурах). Подобная зависимость состава продуктов газовыделения от температуры наблюдалась и в случае сополимера FEP–Teflon и γ–модифицированного PTFE. Особенности терморазложения (состав продуктов, температурные профили десорбции) композитов ПТФЭ со «стандартными» наполнителями (кокс, кобальт, угле– и стекловолокно) не отличались от случая чистого ПТФЭ.

Выводы

Присутствие УДА-наполнителя в полимерной матрице ПТФЭ приводит к заметной модификации как состава летучих продуктов, так и температурных зависимостей термодеградации полимера при вакуумном пиролизе.

Некоторое сходство процессов терморазложения композита УДА/ПТФЭ, сополимера FEP–Teflon и γ–модифицированного ПТФЭ свидетельствуют о возможном химическом взаимодействии наноалмазного

наполнителя с полимерной матрицей и образовании боковых ответвлений, двойных связей и др. как на стадии приготовления композита, так и в процессе его термодеструкции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-01287-а).

Библиографический список:

1. **Машков, Ю.К.** Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация / Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, В.И. Суриков, Л.Ф Калистратова. − М.: Машиностроение, 2005. − 240 с.
2. **Simon, C.M.** Chemical recycling of polytetrauoroethylene by pyrolysis / C.M. Simon, W. Kaminsky // Polymer Degradation and Stability. − 1988. − V. 62. − I. 1. − P. 1-7.
3. **Ksiazczak, A.** Thermal decomposition of PTFE in the presence of silicon, calcium silicide, ferrosilicon and iron / A. Ksiazczak, H. Boniuk, S. Cudzilo // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. − 2003. − V. 74. − № 2. − P. 569-574.
4. **Odochiana, L.** Contributions to the thermal degradation mechanism under nitrogen atmosphere of PTFE by TG-FTIR analysis. Influence of the additive nature / L. Odochiana, C. Moldoveanua, A. M. Mocanub, G. Carja // Thermochimica Acta. – 2001. − V. 526. − I. 1-2. − P. 205-212.
5. **Долматов, В.Ю.** Композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненные наноалмазами детонационного синтеза / В.Ю. Долматов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 7-8. – С. 19-37.
6. **Behler, K.D.** Nanodiamond-polymer composite fibers and coatings / K.D. Behler, A.Stravato, V. Mochalin et al. // ACS Nano. – 2009. – V. 3. − I. 2. – P. 363-369.
7. **Куркин, Т.С.** Структура ориентированных волокон поливинилового спирта, модифицированных наноалмазами детонационного синтеза / Т.С. Куркин, А.Н. Озерин, А.С. Кечекьян и др. // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т. 50. – № 1. – С. 54-62.
8. **Lai, S.-Q.** The friction and wear properties of polytetrafluoroethylene filled with ultrafine diamond / S.-Q. Lai, L. Yue, T.-S. Li, Z.-M. Hu // Wear. – 2006. – V. 260. – I. 4-5. – P. 462-468.
9. **Lim, D.P.** Effect of reinforcement particle size on the tribological properties of nano-diamond filled polytetrafluoroethylene based coating / D.P. Lim, J.Y. Lee, D.S. Lim, S.G. Ahn, I.W. Lyo // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2009. – V. 9. – № 7. – P. 4197-4201.
10. **Охлопкова, А.А.** Свойства политетрафторэтилена, модифицированного ультрадисперсными алмазами / А.А. Охлопкова // Материалы, Технологии, Инструменты. – 1999. – Т. 4. – № 3. – С. 60-63.
11. **Кощеев, А.П.** Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов / А.П. Кощеев // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – № 3. – С. 88-96.
12. **Кощеев, А.П.** Химия поверхности модифицированных детонационных наноалмазов различных типов / А.П. Кощеев, П.В. Горохов, М.Д. Громов, А.А. Перов, У. Отт // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 10. – С. 1908-1914.