

УДК 541.64; 661.689

Получение молекулярного композита на основе политетрафторэтилена и диоксида кремния

В. М. БУЗНИК^{1,2}, А. Н. ДЬЯЧЕНКО², А. С. КАНТАЕВ²¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Ленинский проспект, 49, Москва 119991 (Россия)

E-mail: bouzник@ngs.ru

²Томский политехнический университет, проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)

E-mail: akantaev@tpu.ru

(Поступила 17.10.11; после доработки 16.02.12)

Аннотация

Предложен способ создания композиционного материала на основе молекулярной смеси политетрафторэтилена и SiO₂ путем абсорбции на аммиачной воде продуктов терморазложения политетрафторэтилена и гексафторосиликата аммония. Рентгенофазовым анализом доказано молекулярное распределение SiO₂ в структуре композита. Исследовано влияние вводимого соединения на выход кремний-фторполимерного композита из газовой фазы.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, гексафторосиликат аммония, кремний-фторполимерный порошок, термодеструкция, кинетика процесса, термический анализ, структурный анализ

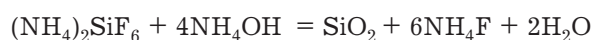
ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и оксида кремния обладают рядом полезных свойств, превосходя по своим характеристикам чистый ПТФЭ. Следует отметить, что введение кислорода в виде оксидов в структуру полимерной цепи повышает термостойкость и в несколько раз увеличивает прочность при сжатии и твердость материала [1]. Разработано несколько методов введения наполнителя в ПТФЭ, но все они основаны на механическом смешивании двух компонентов и не позволяют добиться полной гомогенизации композита [2].

Очевидно, что свойства композита в полной мере могут проявиться только при полной гомогенизации его компонентов и разработка такого способа обеспечит прорыв в об-

ласти материаловедения композиционных материалов. В случае ПТФЭ применение известного способа гомогенизации – введение одного компонента в раствор другого – невозможно из-за отсутствия универсального растворителя для ПТФЭ и SiO₂.

Анализ физико-химических свойств ПТФЭ и соединений кремния показал, что только одно соединение кремния – гексафторосиликат аммония (NH₄)₂SiF₆ – испаряется при температуре выше 300 °С и количественно конденсируется при охлаждении, как и ПТФЭ. Следовательно, можно получить материал, представляющий собой молекулярную смесь конденсированных ПТФЭ и (NH₄)₂SiF₆. Важное свойство гексафторосиликата аммония – возможность его взаимодействия с аммиаком и аммиачной водой по реакции



Обработка молекулярной смеси конденсированных ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ аммиачной водой позволяет получить молекулярную смесь ПТФЭ и SiO_2 . При этом фторид аммония легко удаляется растворением [3].

Цель данного исследования – разработка метода количественного внедрения диоксида кремния в полимерную матрицу из ПТФЭ и технологии получения молекулярного композита ПТФЭ и SiO_2 .

Проведенные ранее исследования показывают, что порошкообразные ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ совместно перегоняются с образованием фторполимерного порошка, так называемого кремний-фторполимерного порошка (КФПП), в состав которого входит атом кремния.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач: исследовать влияние количества вводимого $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ на выход КФПП и влияние вводимого $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ на процесс термического разложения ПТФЭ, а также изучить свойства синтезированных КФПП с помощью методов термического анализа и ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по перекоденсации ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ осуществлялись в трубчатой печи, в которую помещали никелевую реторту, соединенную с герметичной емкостью [4]. В нижней части емкости находился раствор аммиака. Внутри реторты помещались навески ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Навеска ПТФЭ была постоянной (15 г), а навеска $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ варьировалась в зависимости от условий эксперимента. В емкость наливали 500 мл дистиллированной воды и 100 мл раствора аммиака (25 мас. %). Раствор интенсивно перемешивали, емкость герметизировали крышкой. Продолжительность эксперимента составляла 90 мин, температура процесса перегонки – 575 °С.

Далее смесь ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ количественно перегоняли в емкость с аммиачной водой. Политетрафторэтилен не взаимодействует с водой, а $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ количественно переходит в SiO_2 . Композит, состоящий из ПТФЭ и SiO_2 , отжимали на фильтре, сушили и исследовали методом термического анализа, РФА- и ИК-спектроскопией.

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проводились на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА-анализаторе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA Instruments Universal V4.2E; чувствительность весов составляла 0.1 мкг. Термические исследования КФПП проводили в атмосфере азота, аргона и воздуха; скорость нагрева во всех случаях составляла 10 °С/мин.

ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре NICOLET 6700 Thermo Electron Corporation в диапазоне $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, предел допустимой погрешности шкалы волновых чисел составлял $\pm 0.5\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием таблеток, соотношение исследуемого вещества и KBr было равным 1 : 300.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-3М с медным антикатодом. Условия съемки: $I = 25\text{ А}$, $U = 35\text{ кВ}$.

Исследование скорости процесса термического разложения ПТФЭ проводили методом непрерывного взвешивания смеси ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с автоматической регистрацией массы. Степень разложения определяли по потере массы, обусловленной образованием газообразных продуктов возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и термическим разложением ПТФЭ. Температура поддерживалась с точностью $\pm 2\text{ °С}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение оптимального количества $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и влияние его на выход КФПП при совместной перегонке ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Исследования проводились с использованием смесей состава 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и 100, 99, 97, 95, 90, 85, 80, 70 мас. % ПТФЭ соответственно.

Определено, что конденсация КФПП (рис. 1) из газовой смеси возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и продуктов термического разложения ПТФЭ с последующим осаждением аммиачной водой зависит от исходного соотношения шихты, загружаемой в реактор. Степень конденсации продуктов термодеструкции ПТФЭ в среде возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с последующей обработкой аммиачной водой возрастает с увеличением концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в исходной шихте.

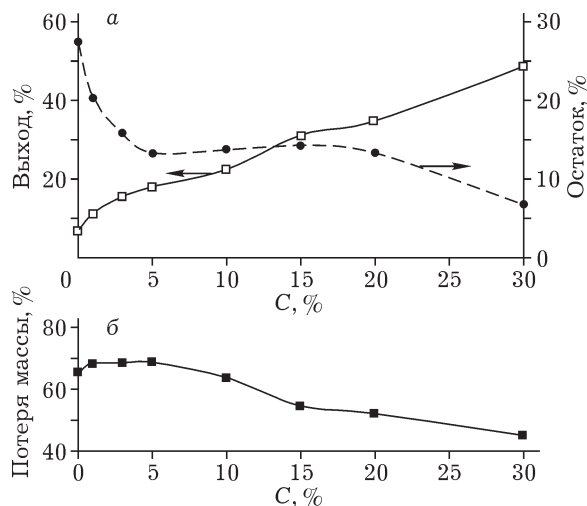


Рис. 1. Зависимости выхода КФПП (а) и потерь массы в газовую фазу (б) от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

При увеличении в шихте концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до 30 % выход полезного продукта (КФПП) в твердую фазу достигает 50 мас. % от исходной навески шихты (см. рис. 1, а), а потери массы составляют порядка 45 % (см. рис. 1, б). При этом остаток в реакторе составляет около 6 мас. % (см. рис. 1, а).

Потери массы (см. рис. 1, б) в зависимости от количества вводимого в шихту $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (от 30 до 1 %) варьируют от 45 до 70 % соответственно. Сюда же входит и фторид аммония NH_4F , который образуется по реакции аммиачного гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Следовательно, чем больше в исходной шихте $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, тем выше содержание в растворе NH_4F и меньше потери в виде газов.

Например, для шихты состава 30 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и 70 мас. % ПТФЭ в водный раствор теоретически переходит 19.9 мас. % добавки в виде NH_4F , а 10.1 мас. % образуется в виде SiO_2 . Соответственно, при выходе порошка КФПП в твердую фазу около 50 мас. % расчетная массовая доля SiO_2 в порошке КФПП должна составлять около 20 %, что подтверждают дериватографические исследования образцов КФПП.

Таким образом, с увеличением количества добавки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ возрастает выход полезного продукта (КФПП) и снижаются потери массы в газовую фазу.

Термогравиметрический анализ и кинетические параметры процесса перегонки ПТФЭ с добавлением 30 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Результаты термических исследований смесей ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ приведены на рис. 2. Начальная температура потери массы составляет 200 °С, конечная – 585 °С. Интервал уменьшения массы от 100 (200 °С) до 84 % (475 °С) связан с возгонкой $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Образец готовили следующим образом: 10 г порошка ПТФЭ смешали с 3 г $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, из этой смеси отобрали навеску на анализ.

На кривой ДТА максимум плавления ПТФЭ [5] отсутствует из-за протекания процесса сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Наблюдается всего один экзотермический максимум, связанный с окислительным процессом [5] (при температуре 565 °С). Данные термического анализа в атмосфере воздуха показывают, что термодеструкция ПТФЭ с добавлением $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ протекает аналогично термодеструкции с использованием NH_4HF_2 [6]: сначала происходит разложение вводимой соли, а затем – термодеструкция ПТФЭ.

Исследование кинетики при температуре 575 °С осложнялось высокой скоростью процесса. Экспериментальное исследование влияния температуры на скорость термодеструкции и перегонки смеси с целью определения константы скорости и энергии активации проводили в интервале температур 475–525 °С.

Совместное термическое разложение ПТФЭ и сублимация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (рис. 3) при температуре 500 °С и выше характеризуется равномерным уменьшением массы образца с течением времени; увеличение concentra-

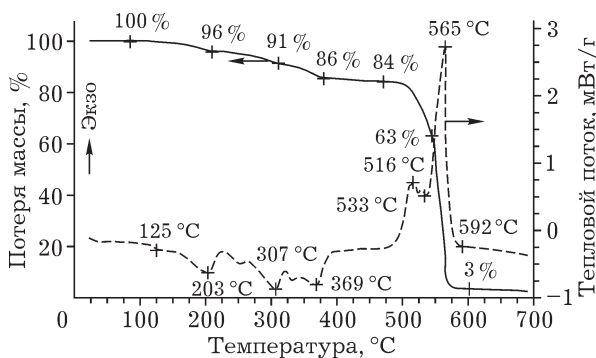


Рис. 2. Дериватограмма смеси ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в атмосфере воздуха. Скорость нагрева 10 °С/мин.

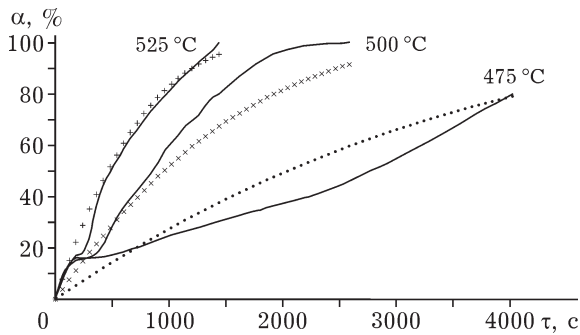


Рис. 3. Зависимость степени совместной сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и термического разложения ПТФЭ (α) от времени. Сплошные кривые – экспериментальные данные, точки – расчетные.

ции $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ практически не влияет на термодеструкцию ПТФЭ. При температуре 475 °C наблюдаются области быстрого и медленного разложения вследствие деструкции полимера и сублимации добавки.

На основе полученных данных выведены зависимости степени испарения образца α от времени τ и температуры T в интервале температур 475–525 °C для ПТФЭ с добавлением 30 % гексафторосиликата аммония. Процесс достаточно хорошо описывается уравнением сокращающейся сферы:

$$\alpha = 1 - \left(2.04 \cdot 10^6 \exp \left[- \frac{147590.2}{RT} \right] \tau \right)^3$$

Кажущаяся энергия активации процесса сублимации 30 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и термического разложения 70 % ПТФЭ составляет 147 кДж/моль. Следовательно, лимитирующей стадией процессов является кинетика совместного разложения и сублимации; ускорить процесс можно повышением температуры.

Структурные исследования конденсированного КФПП, полученного при различных составах шихты

Молекулярное строение полученных порошков КФПП исследовано методами ИК-спектроскопии (рис. 4). Видно, что ИК-спектры порошков КФПП имеют схожие с ИК-спектрами ПТФЭ полосы пропускания [7], см^{-1} : 511, 557, 635, 640, 1158, 1219. В случае шихты состава 0–3 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ наблюдаются полосы при 982 см^{-1} , которые характеризуют колебания ответвленной группы CF_3 вида $\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2$; при более высокой добавке $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, вплоть до 30 %, эти полосы перекрываются полосами наполнителя. Полосы при 1789 см^{-1} , характеризующие колебания концевой группы $-\text{CF}=\text{CF}_2$, наблюдаются для всех исследуемых смесей. Исключение составляет шихта состава 30 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и

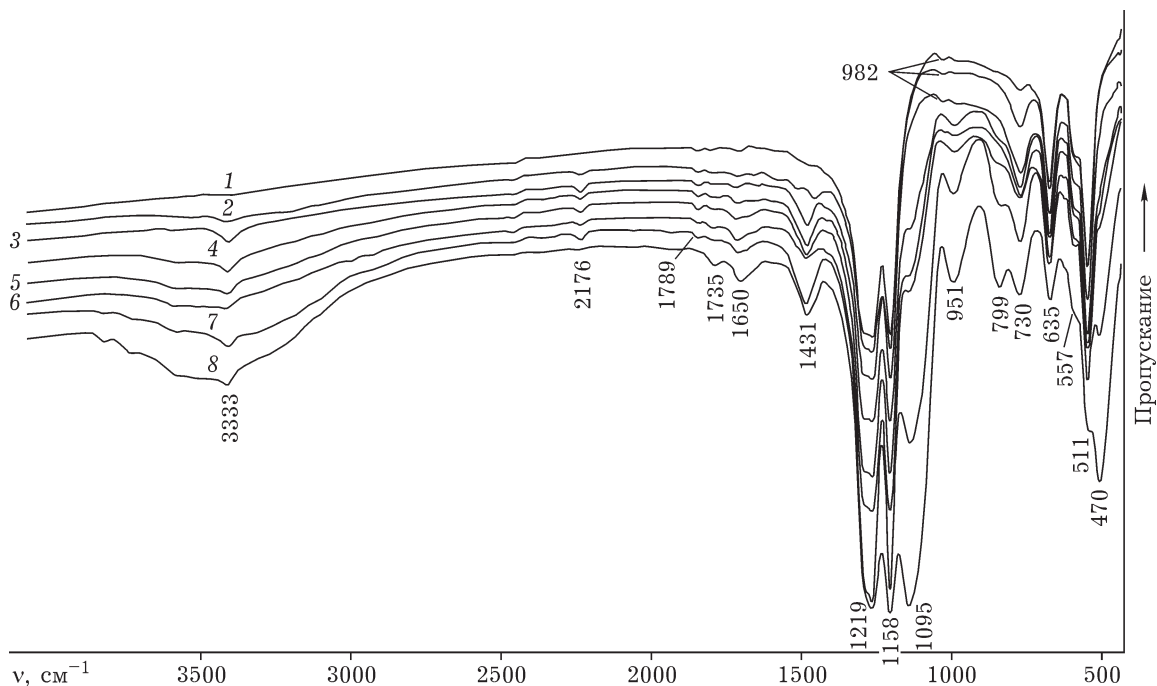


Рис. 4. ИК-спектры порошков, полученных при добавлении в исходную шихту $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, мас. %: 0 (1), 1 (2), 3 (3), 5 (4), 10 (5), 15 (6), 20 (7), 30 (8).

70 мас. % ПТФЭ: данная полоса смещается в область 1735 см^{-1} , что характерно для фторвиниловой группы $\text{CF}=\text{CF}$ внутри фторполимерной цепи.

Кроме полос, соответствующих связи $\text{C}-\text{F}$, имеются полосы, характеризующие структуру наполнителя композита КФПП (SiO_2) и исходного соединения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Полосы при 3333 и 1431 см^{-1} характеризуют связь $\text{N}-\text{H}$ в ионе NH_4^+ [8, 9], а полосы пропускания при 730 см^{-1} характеризуют связь $\text{Si}-\text{F}$ в комплексном ионе SiF_6^{2-} [9–11]. Эти полосы указывают на то, что в состав композита входит соединение $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Имеется ряд полос, которые относятся к соединению $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, см^{-1} : 470 , 799 , 951 , 1095 , 1650 . Полосы пропускания 470 и 1095 см^{-1} соответствуют ассиметричным и симметричным колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ соответственно; полосы 799 и 951 см^{-1} характеризуют силикатион SiO_3^{2-} [12], а полоса 1650 см^{-1} соответствует кристаллизационной воде $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ [8]. В образцах, синтезированных из шихт с массовой долей $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 1–20 %, наблюдается слабая полоса пропускания при 2176 см^{-1} , которую можно отнести к связи $\text{C}=\text{N}$ [12]. Од-

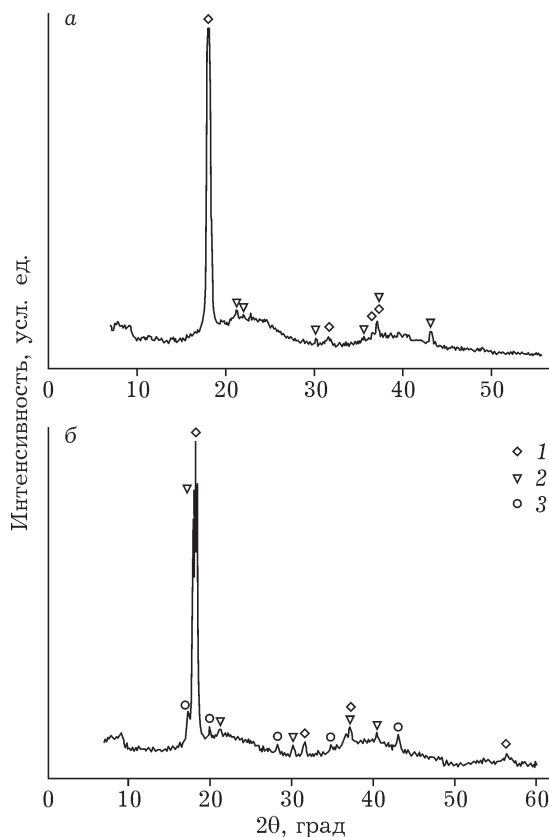


Рис. 5. Рентгенограммы образцов КФПП, полученных с добавлением 5 (а) и 20 % (б) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$: 1 – $(-\text{CF}_2-)_n$, карточка 000-47-2217; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, карточка 000-01-0269; 3 – $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, карточка 000-22-1036.

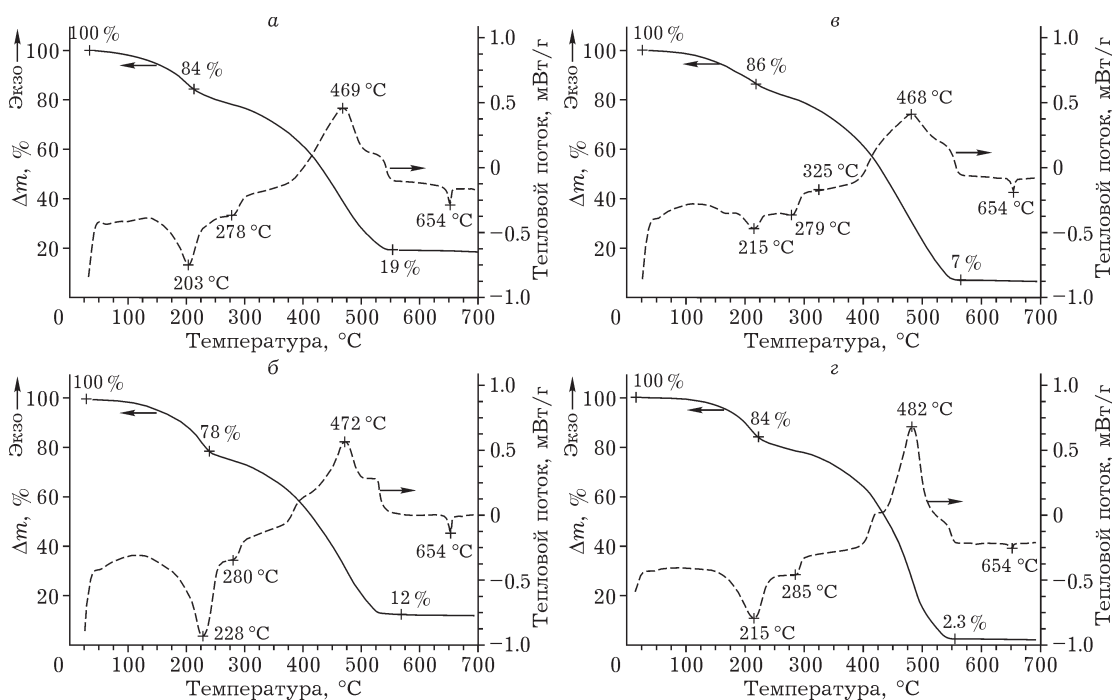


Рис. 6. Дериватограммы синтезированных образцов КФПП, полученных в атмосфере воздуха из шихт состава: а – ПТФЭ + 30 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, б – ПТФЭ + 20 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, в – ПТФЭ + 15 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, г – ПТФЭ + 10 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

нако для подтверждения этого предположения необходимы дополнительные структурные исследования.

С увеличением содержания в шихте $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ возрастает интенсивность полос, соответствующих группе $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Из данных рис. 5 видно, что образец КФПП состоит из ПТФЭ и небольшой примеси $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. На рис. 5, б также отмечается незначительная примесь $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, образовавшаяся в результате коррозии алюминиевых конструкций лабораторной установки.

Термическое разложение порошков КФПП (рис. 6) осуществляется иным образом, нежели термическое разложение ПТФЭ и ФОРУМ® – продукта термодеструкции ПТФЭ [5]. Температура начала потери массы для всех образцов одинаковая и составляет 125 °С, температура окончания изменения массы исследуемых образцов – 550 °С. Для всех образцов КФПП характерно ступенчатое изменение массы с ростом температуры, причем во всех случаях прослеживаются две фракции с разной термической устойчивостью. Известно [5], что термостойкость полимеров напрямую зависит от молекулярной массы. В исследуемых образцах КФПП доля низкомолекулярной фазы составляет 15–20 % от исходной навески. На кривой ДСК для всех образцов КФПП наблюдается экзотермический пик в области температур 469–482 °С, что, по-видимому, связано с окислительными процессами [5] в полимерной составляющей КФПП. По сравнению с исходным ПТФЭ у образцов КФПП пик 469–482 °С смещен на 80 °С в низкотемпературную область, что обусловлено наличием в КФПП низкомолекулярной полимерной составляющей (15–20 %).

В результате структурных и термических исследований полученных композиционных материалов КФПП установлено, что полимерная составляющая имеет схожую с материалом ФОРУМ® структуру [5], но в то же время обладает индивидуальными особенностями, такими как наличие аминной группы в структуре и наполнителя в виде SiO_2 . Эти свойства напрямую зависят от способа получения продукта КФПП. Предложенный метод выгодно отличается простотой аппаратурного оформления процесса.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод, позволяющий разработать технологию синтеза молекулярного композита на основе ПТФЭ и SiO_2 .
2. Для внедрения SiO_2 в ПТФЭ оптимально использовать $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.
3. Определено оптимальное массовое соотношение компонентов: 70 % ПТФЭ + 30 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.
4. Выход продукта в твердую фазу составляет не менее 50 мас. %.
5. В качестве источника ПТФЭ можно использовать отходы, стружку и отработанные изделия из ПТФЭ.
6. Степень разложения (термодеструкции) ПТФЭ с добавлением 30 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в зависимости от температуры и времени описывается уравнением

$$\alpha = 1 - \left(2.04 \cdot 10^6 \exp \left[-\frac{147590.2}{RT} \right] \tau \right)^3$$

7. Методом ИК-спектроскопии доказано, что все синтезированные образцы КФПП содержат в своей структуре связи О–Si–О и все характерные полосы для ПТФЭ.
8. Рентгенофазовый анализ не обнаруживает кристаллы SiO_2 в структуре КФПП, что доказывает молекулярное внедрение SiO_2 в структуру полимера.
9. Предложенный метод отличается простотой аппаратурного оформления, отсутствием дорогостоящих реактивов и может быть реализован в промышленности.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 11-03-12099.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логинов Б. А. Удивительный мир фторполимеров. М.: 2007. 128 с.
2. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978.
3. Химическая энциклопедия. Т. 1, АБЛ–ДАФ. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1988.
4. Кантаев А. С., Борисов В. А. // Материалы 16 Всерос. конф. студентов-физиков и молодых ученых. 2010. 728 с.
5. Бузник В. М., Куравьев В. Г. // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, № 3. 131 с.
6. Андреев А. А., Бузник В. М., Дьяченко А. Н., Кантаев А. С. // Хим. технология. 2012. № 1. С. 40–45.
7. Игнатьева Л. Н., Бузник В. М. // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, № 3. 139 с.

- 8 Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 445 с.
- 9 Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
- 10 Мельниченко Е. И., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 12. С. 190–194.
- 11 Мельниченко Е. И., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50, № 2. С. 192–196.
- 12 Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-КР и Фурье-ИК-спектры полимеров. М.: Физматлит, 2001. 582 с.