

На правах рукописи

**ЗВЕРЕВ ГРИГОРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА,  
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ И  
ДЕСТРУКЦИИ В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО  
ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Владивосток – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Институте химии Дальневосточного отделения  
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

**Научный руководитель:** доктор химических наук  
**Игнатьева Лидия Николаевна**  
(Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии  
Дальневосточного отделения Российской  
академии наук, заведующая лабораторией)

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук  
**ХАРИТОНОВ Александр Павлович**  
(Филиал Института энергетических проблем  
химической физики РАН им. Тальрозе,  
ведущий научный сотрудник)

доктор технических наук, профессор  
**ОХЛОПКОВА Айталиа Алексеевна**  
(Северо-Восточный Федеральный  
Университет им. М.К. Амосова)

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
политехнический университет Петра  
Великого» (СПбПУ)

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г. в \_\_\_\_ на заседании диссертационного  
совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток,  
проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО  
РАН.

Копии отзывов на автореферат просьба высылать на электронную почту  
[brovkina@ich.dvo.ru](mailto:brovkina@ich.dvo.ru)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета к.х.н.

Бровкина Ольга Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Фторполимеры — уникальные синтетические материалы. Типичным представителем этого класса материалов является политетрафторэтилен (ПТФЭ). Особенности строения ПТФЭ, обуславливающие высокую прочность связи атомов фтора и углерода в его макромолекулах, определяют сочетание ряда ценных свойств, отличающих этот материал от всех других полимеров: ПТФЭ химически инертен к любым кислотам и их смесям, щелочам и растворителям, имеет широкий интервал рабочих температур, обладает высокой электроизоляционной и механической прочностью. Благодаря своим свойствам ПТФЭ широко применяется в химической промышленности, электротехнике и электронике в качестве противоизносных материалов, в быту и медицине. Наряду с этим, у ПТФЭ имеются недостатки, ограничивающие его практическое применение: плохая адгезия, хладотекучесть, низкая радиационная стойкость, сложность перевода материала в дисперсное состояние путем механического воздействия. Для устранения этих недостатков используют различные методы модификации ПТФЭ. Тенденции последнего времени - создание композитных материалов на основе ПТФЭ, что позволяет не только улучшить эксплуатационные характеристики исходного ПТФЭ, но получить новые материалы, тем самым расширить области его применения. Например, введение частиц железа в ПТФЭ методом конденсации паров железа на полимерную подложку позволяет уменьшить скорость термораспада ПТФЭ за счет сшивки его полимерных цепей. Частицы железа в свою очередь в таких композитах становятся

---

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ:** ВП – взрывное прессование, ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия, ИК-спектр – инфракрасный спектр, РФЭС – рентгено-фотоэлектронная спектроскопия, РФА – рентгенофазовый анализ, СП – статическое прессование, СЭМ – электронно-сканирующий микроскоп, СЗМ – сканирующий зондовый микроскоп, СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия, ТГ – термогравиметрия, ПТФЭ – политетрафторэтилен, КР – спектр-спектр комбинационного рассеяния, УПТФЭ – ультрадисперсный политетрафторэтилен, ЭДС – энергодисперсионный спектрометр.

химически защищенными от внешней среды благодаря химической стойкости ПТФЭ. Существуют и другие методы создания композитов на основе ПТФЭ: термическое разложение металлосодержащих соединений в растворе-расплаве полимера, капсулирование наночастиц политетрафторэтиленом, электрохимическое осаждение металлических наночастиц в полимерах. Среди новых методов, уже зарекомендовавших себя как перспективные для обработки полимеров и создания композитов на их основе, следует выделить метод взрывного прессования (ВП), уже несколько лет широко используемый в Волгоградском государственном техническом университете (ВолгГТУ). ПТФЭ не является исключением, на настоящий момент при использовании этого метода уже разработаны материалы, обладающие высоким комплексом механических, тепло- и электрофизических свойств, которые могут быть использованы как в антифрикционных деталях, так и в качестве новых проводников. Целый комплекс исследований по выбору параметров для получения этих материалов и выбору областей, где эти материалы будут работать наиболее эффективно, уже сделан.

В 2008 в Институте химии ДВО РАН (Курявым В.Г.) разработан новый метод модификации ПТФЭ, более точно, деструкции ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда, в результате которой получены дисперсные порошки. Нет необходимости говорить, что именно дисперсные порошки перспективны для создания функциональных материалов. Объединяющим моментом этих двух методов является высокоэнергетичность обработки применительно к одному материалу, ПТФЭ. Серьезным пробелом является отсутствие детальных исследований строения, молекулярного состава, морфологии, фазового состава, термических и других свойств, способствующих пониманию особенностей и путей формирования материалов на основе ПТФЭ или с участием ПТФЭ этими двумя новыми методами. На восполнение этого пробела нацелена настоящая работа.

**Целью работы** является комплексное физико-химическое исследование строения и ряда свойств новых материалов на основе ПТФЭ или с участием

ПТФЭ, полученных методами взрывного прессования и деструкции в плазме высоковольтного импульсного разряда.

Для достижения поставленной цели решались следующие **научные задачи:**

– исследование влияния взрывного прессования на морфологию, молекулярную структуру, фазовый состав и термические свойства ПТФЭ;

– изучение влияния взрывного прессования на морфологию, молекулярное строение, фазовый состав и термические свойства ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ);

– комплексное исследование образцов, полученных при взрывном прессовании смеси порошков: ПТФЭ (30 об.%) и электролитической меди (70 об.%)

– исследование морфологии, структуры и фазового состава образцов, полученных при взрывном прессовании смеси порошков ПТФЭ (30 об.%) и Ni (70 об.%)

– получение образцов методом совместной деструкции ПТФЭ и электродов различного состава в плазме высоковольтного импульсного разряда;

– выявление влияния условий проведения синтеза на состав конечного продукта деструкции;

– исследование морфологии, структуры и фазового состава образцов, полученных деструкцией в плазме высоковольтного импульсного разряда ПТФЭ и металлсодержащих электродов различного состава.

### **Научная новизна работы**

Проведено детальное исследование морфологии, молекулярного, фазового состава, термических свойств: политетрафторэтилена, ультрадисперсного политетрафторэтилена торговой марки «ФОРУМ» и смеси ПТФЭ с металлами после обработки взрывным прессованием.

Впервые установлено, что в процессе взрывного прессования политетрафторэтилена можно получить различный по морфологии материал. Выявлено, что взрывная обработка улучшает термостойкость ПТФЭ и УПТФЭ.

Впервые установлено, что образование композита медь-ПТФЭ происходит за счет образования фибриллярных структур между частицами ПТФЭ и меди.

В ходе исследования впервые были получены данные о морфологии, строении, составе материалов, полученных при деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного электрического разряда. Выявлены зависимости состава конечного продукта от условий проведения деструкции.

Впервые установлено, что в ходе деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного электрического разряда формируется композитный наноматериал. При использовании железосодержащих электродов образующийся материал обладает магнитными свойствами.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

– результаты исследований влияния взрывной обработки на морфологию и молекулярный состав ПТФЭ и УПТФЭ;

– результаты исследований морфологии, молекулярного состава, фазового состава, температурных свойств композитных материалов, полученных взрывной обработкой смеси ПТФЭ 30 об.% и Cu 70 об.%; ПТФЭ 30 об.% и Ni 70 об.%;

– результаты исследований морфологии, молекулярного и фазового состава, магнитных свойств образцов, полученных при совместной деструкции ПТФЭ и электродов различного состава в плазме высоковольтного импульсного разряда.

#### **Практическая значимость работы**

В ходе проведенных исследований выявлено, что взрывным прессованием промышленного ПТФЭ можно получить монолитные материалы, нитеобразные, волокнистые структуры крейзингового типа и обогащенный углеродом материал. Данные, полученные в работе, позволили объяснить увеличение термостойкости УПТФЭ после взрывного прессования, возможность получения прочного металл-полимерного композитного

материала, показали путь получения монолитного, композитного материала металл-полимер.

Показано, что при деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда можно получить различные по морфологии нанодисперсные порошки фторуглеродных материалов. Определены условия, при которых возможно получение нанодисперсных оксидов и оксофторидов металлов, в том числе и обладающих перспективными свойствами. Обнаружено, что при использовании железосодержащих электродов, образуется магнитотвердый нанодисперсный материал с высокой коэрцитивной силой, что делает перспективным его применение в качестве магнитных носителей информации.

#### **Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пункте 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений».

**Достоверность полученных результатов** обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования: сканирующая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, рентгенофазный анализ, энергодисперсионный элементный анализ, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеивания, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; воспроизводимостью экспериментальных данных; согласованностью с имеющимися литературными данными.

#### **Апробация работы**

Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены на следующих научных мероприятиях: Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Гомель, Беларусь, 2009); XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии

(Волгоград, 2009); Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Гомель, Беларусь, 2011); Международная научно-техническая конференция «First Indian International Symposium on Fluorine Chemistry» (Индия, Дели, 2012); 9-я Всероссийская конференция «Химия фтора» (Москва, 2012); Международная научно-техническая конференция «International Conferences on Modern Materials and Technologies» (Италия, Монтекатини-терме, 2014).

### **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано **18** печатных работ из них **10** статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и **8** материалов конференций.

**Личный вклад автора** состоит в получении материалов путем деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда. В ходе проводимых исследований автором лично выполнялись морфологические измерения методами СЭМ и СЗМ всех образцов, обсуждаемых в работе, проводилась регистрация ИК-спектров поглощения и спектров комбинационного рассеивания, выполнялись калориметрические измерения, проводилась интерпретация полученных данных. Подобран литературный материал и выполнен анализ литературных данных по теме исследования: строение, свойства ПТФЭ и УПТФЭ, композитных материалов на основе ПТФЭ, способы модификации ПТФЭ.

### **Связь работы с научными программами**

Работа выполнена в соответствии с плановой тематикой Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии ДВО РАН при поддержке грантов ДВО РАН: № 09-III-B-04-114, № 10-III-B-04-056, № 11-III-B-04-017, № 12-III-B-04-042, № 13-III-B-04-036, № 14-III-B-04-065.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы (135 наименований). Объем диссертации составляет 132 страниц, включая 13 таблиц и 74 рисунка.



## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цель, отражены задачи исследования, отмечены научная новизна, практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор, в котором охарактеризованы физико-химические свойства ПТФЭ и проанализированы способы получения модифицированных форм ПТФЭ, приведены способы получения композитных материалов на основе ПТФЭ.

**Во второй главе** представлено описание методов получения образцов (деструкция ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда и взрывное прессование), оборудование, используемое для проведения исследований методами КР-, ИК-, ЯМР и рентгенофотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (ЭСМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), методом СКВИД-магнитометрии.

**В третьей главе** представлены результаты исследования влияния взрывного прессования (ВП) на строение и термические свойства промышленного ПТФЭ и ультрадисперсного ПТФЭ (ФОРУМ™). Изложены результаты исследования строения медь- и никель фторполимерных композитов, полученных методом взрывного прессования, и композита ПТФЭ-медь, полученного методом статического прессования (СП). Основное внимание уделено анализу изменений морфологии, молекулярного строения, фазового состава и термических свойств. Для образца, содержащего Ni, рассматриваются магнитные свойства.

Выявлено, что после ВП промышленного ПТФЭ образуется образец, состоящий из слоев разного цвета (рисунок 1в). Выполненные исследования показали, что белая и черная (центральная) часть монолита составлены из плотных образований и разрыхлённых фибриллярных структур длиной ~ 1 мкм

и диаметром 50-200 нм. В поверхностном слое обнаружены плотные образования и разрыхлённые фибриллы длиной (10-20 мкм) (рисунок 1б). В составе поверхностного слоя методом ЭДС было обнаружено железо (~ 10% в составе фибрилл), что связано с проникновением при ВП в образец атомов железа из стальной ампулы. Молекулярное строение и фазовый состав

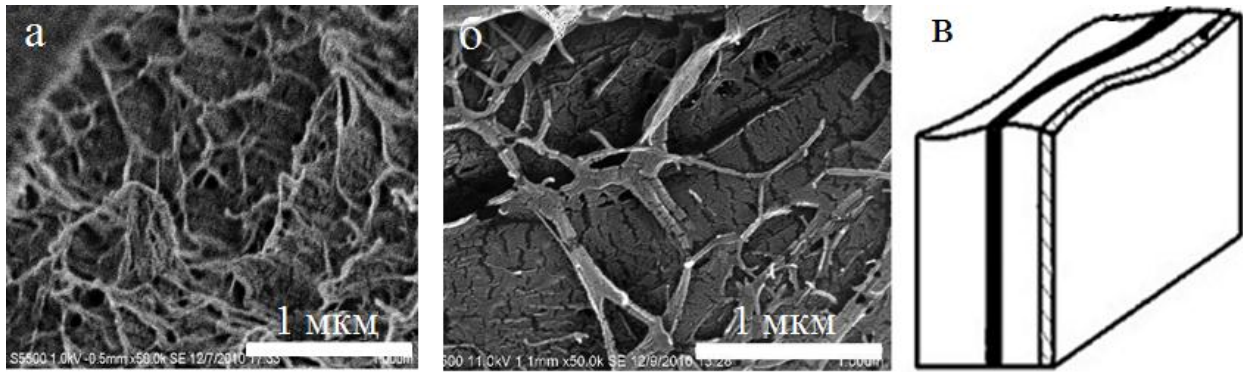


Рисунок 1 – Микрофотографии: (а) белой части, (б) поверхностного темного слоя образца. Схематичное изображение образца ПТФЭ после ВП (в)

полученного после ВП образца ПТФЭ изучались отдельно для каждого слоя. Выявлено, что ВП не нарушает молекулярного строения белой части образца. Его основу составляют длинные, свернутые в спирали фторуглеродные  $(-CF_2-)_n$  цепи, о чем свидетельствует наличие в КР спектре полос (295, 390, 738, 1225, 1300, 1386  $cm^{-1}$ ), характерных для ПТФЭ. Дифрактограмма белой части образца наиболее близка к дифрактограмме исходного ПТФЭ. Сохраняются все кристаллические пики и диффузное гало в области  $2\Theta = 40-50^\circ$ . В центральном черном слое после ВП также сохраняется исходный ПТФЭ. Однако в спектрах КР центрального черного и поверхностного слоев присутствуют полосы при 1350 и 1580  $cm^{-1}$ , характерные для углеродных и графитоподобных материалов, что интерпретировано частичным разрушением исходного полимера с образованием сажи и других углеродных образований. Во всех слоях обнаружено появление аморфной фазы. Поверхностный слой является полностью аморфным и не содержит кристаллических образований, характерных для ПТФЭ. По данным ТГ и ДСК исследований, хотя есть некоторая разница в температурных характеристиках слоев (температуры

начала потери массы, величина теплового эффекта при плавлении), увеличение термостойкости после ВП происходит во всех частях образца.

Особенностью УПТФЭ (Форум™) является сложное морфологическое строение, присутствие фракций с разной молекулярной массой и чувствительностью к механическим воздействиям. Последнее определило задачу изучения этого материала после обработки ВП. Выявлено, что после взрывной обработки образец УПТФЭ представляет собой светлый спрессованный порошок, покрытый тонким темным слоем. Светлая часть и темный слой анализировались отдельно. После обработки сферические частицы исходного УПТФЭ (рисунок 2а) формируются в плотную массу слипшихся в блоки деформированных слоистых частиц (светлая часть) (рисунок 2б), состоящих по данным ЭДС из С- 34,5 ат.% и F -65,5 ат.%.

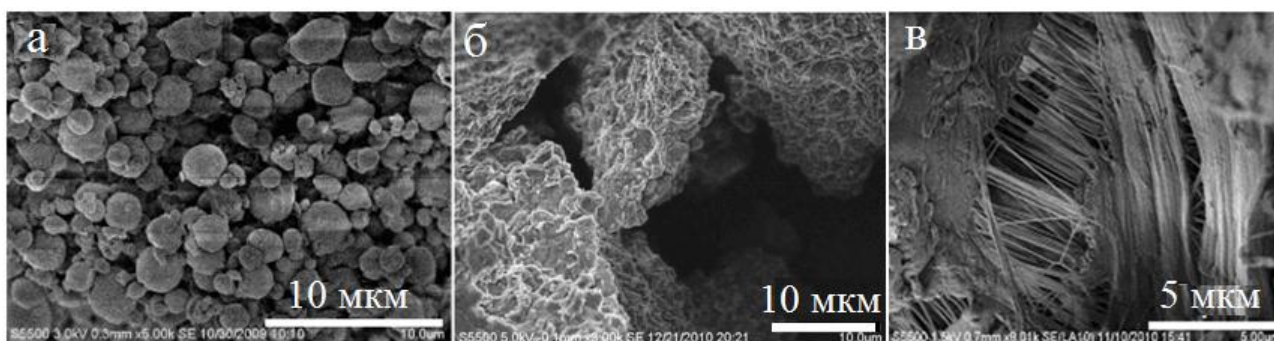


Рисунок 2 – СЭМ изображение исходного УПТФЭ (а) светлой части образца (б) и поверхностного слоя (в)

Особенностью темного слоя на поверхности является присутствие фибрилл диаметром 50-200 нм и длиной 5-10 мкм (рисунок 2в). В исходном порошке УПТФЭ такие образования не наблюдались. Отсутствуют они и в светлой части образца. Энергодисперсионный анализ показал, что в состав фибрилл входят: Fe ~ 6, С ~ 66, F ~ 22, О ~ 6 ат.%. Из сходства ИК спектров исходного УПТФЭ и светлой части образца следует, что ВП, в целом, не нарушает молекулярного строения материала. Его основу составляют фторуглеродные  $(-CF_2-)_n$  цепи, замыкаемые  $-CF=CF_2$  группами. Цепи имеют  $CF_3$  боковые ответвления. Об этом свидетельствует наличие в ИК спектрах полос при 1256, 1154 ( $CF_2$ ), 1786 ( $-CF=CF_2$ ) и 986  $cm^{-1}$  (боковая  $-CF_3$  группа).

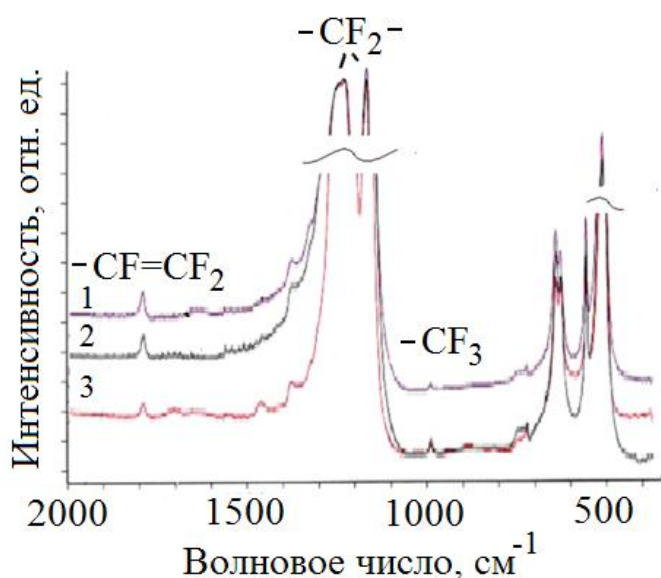


Рисунок 3 – ИК-спектры поглощения: УПТФЭ исходный – 1, УПТФЭ после ВП: 2 – светлая часть, 3 – темная часть

Из анализа соотношений интенсивностей полос  $I_{1154}/I_{1786}$ ,  $(-CF_2-)/(-CF=CF_2)$  и  $I_{1154}/I_{986}$ ,  $(-CF_2-)/(-CF_3)$  в ИК спектре и ЯМР<sup>19</sup>F данных следует уменьшение доли низкомолекулярных фракций и увеличение дефектности за счет возрастания числа боковых  $-CF_3$  групп в структуре полимера после ВП. В ИК-спектре темного слоя наблюдаются слабые дополнительные полосы при 1457, 1709 и 881  $cm^{-1}$ , связанные с появлением окисленных форм углерода и сажи. РФА образца УПТФЭ до и после ВП (рисунок 4) показал, что, в целом, в образце остается кристаллическая фаза ПТФЭ, но фазовый состав светлой и темной части отличаются друг от друга и

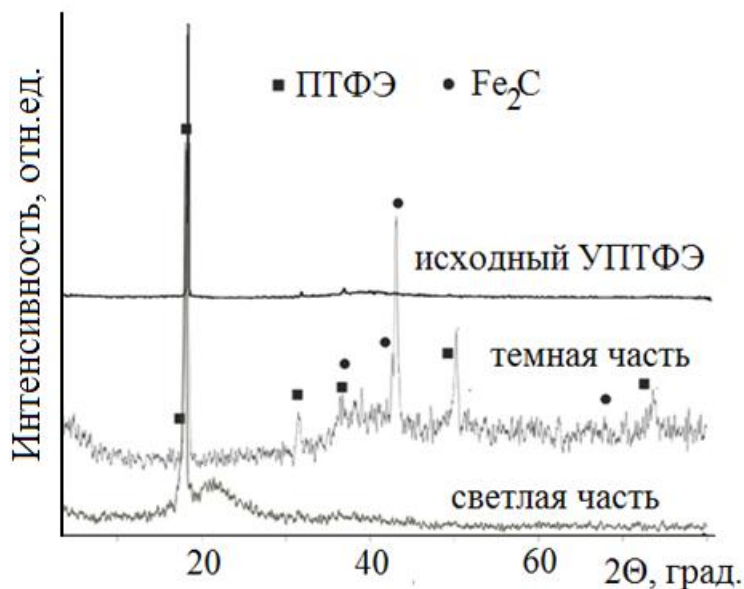


Рисунок 4 – Дифрактограммы образца УПТФЭ до и после взрывной обработки

от исходного образца. Светлая часть образца имеет трехфазную структуру, в которой, помимо текстурированной кристаллической фазы ПТФЭ,

присутствуют две аморфные фракции, обусловленные межслоевым рассеянием ( $2\Theta=20^\circ$ ) и наличием фракции, отличной по строению от цепочечных компоновок ( $2\Theta=30-50^\circ$ ). Доля последней при ВП уменьшается в сравнении с исходным образцом. Дифрактограмма темного слоя характеризуется присутствием дополнительных рефлексов кристаллических фаз ПТФЭ и карбида железа. Гало в области  $2\Theta=30-50^\circ$  становится более интенсивным, в то время как в области  $2\Theta=20-30^\circ$  исчезает. По данным ТГ и ДСК в обработанном образце начало потери массы наблюдается на  $70^\circ\text{C}$  выше, разложение происходит в два этапа: ( $120 - 324^\circ\text{C}$  и  $324 - 531^\circ\text{C}$ ), появляются эндоэффекты с максимумами при  $133^\circ\text{C}$  и  $170^\circ\text{C}$  и суммарным тепловым эффектом плавления  $-10,6$  Дж/г, не наблюдавшиеся в исходном УПТФЭ. Это указывает на сохранение фракций, отличающихся молекулярной массой, но после ВП происходит увеличение содержания среднемолекулярных фракций за счет уменьшения низко- и высокомолекулярных. При этом степень кристалличности среднемолекулярной фракции увеличивается почти в два раза. Важным результатом является появление темного слоя на поверхности как в ПТФЭ, так и УПТФЭ, который имеет иную морфологию, фазовый состав и содержит частицы железа. Этот результат указывает на проникновение в образец атомов железа из стальной ампулы в процессе прессования и указывает возможный путь получения металлполимерного композита. Коллективом ВолГТУ путем взрывного прессования получены образцы из смесей 30%ПТФЭ и 70%Cu, 30%ПТФЭ и 70%Ni. Нами проведено физико-химическое исследование данных материалов.

Методом СЭМ и ЭДС выявлено, что образец 30%ПТФЭ70%Cu составлен из медного монолита, загрязненного углеродом (C~25 ат.%, Cu~75 ат.%) и вкрапленных частиц состава (C~26 ат.%, F~74 ат.%). Обнаружено, что граница между медным монолитом и фторуглеродной частицей состоит из фибрилл, длиной 1-5 мкм и толщиной 40-150 нм (рисунок 5), состоящих из C ~27,3; F~43,5; O~8,3; Cu~20,91 ат.%. Похожие структуры были обнаружены и в поверхностном слое ПТФЭ и УПТФЭ после ВП. Вероятно, после ВП

фибриллы, содержащиеся в исходном ПТФЭ, под действием давления и взаимодействия с частицами металла разделяются между собой и вытягиваются из ПТФЭ. Методом Raman микроскопии было показано, что образец 30%ПТФЭ70%Cu составлен из монолитной массы с вкраплениями частиц размером от 50 мкм до 200 мкм. Спектр КР вещества частицы практически идентичен спектру исходного ПТФЭ, указывая на то, что несмотря на обработку, молекулярная структура ПТФЭ в целом не изменяется. В спектре КР монолитной части присутствует полоса при  $1585\text{ см}^{-1}$  характерная для графитоподобных структур, которые образуются в результате частичного разложения исходного ПТФЭ; присутствуют слабые полосы при  $148\text{ см}^{-1}$ ,  $221\text{ см}^{-1}$ , характерные для  $\text{Cu}_2\text{O}$ , образующиеся при окислении меди в образце. По данным РФА монолитная часть составлена в основном из меди.

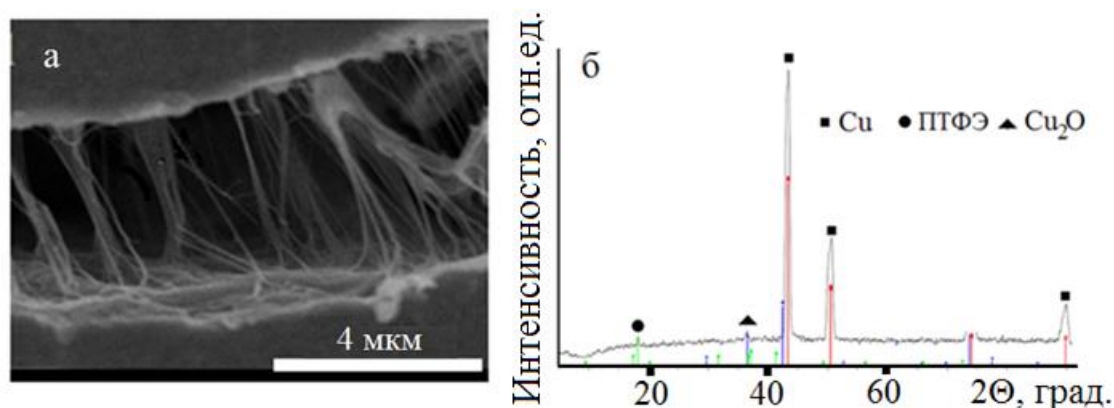


Рисунок 5 – Микрофотография границы между медным монолитом и ПТФЭ в образце 30%ПТФЭ70%Cu (а) и рентгенограмма (б) образца 30%ПТФЭ70%Cu

Методом ДСК образца 30%ПТФЭ70%Cu обнаружено: помимо пика плавления ПТФЭ ( $330^\circ\text{C}$ ), появление пика при  $317^\circ\text{C}$ , относящегося к плавлению продуктов частичной деструкции ПТФЭ.

Для выявления преимуществ ВП было проведено исследование образца, полученного статическим прессованием смеси 50%ПТФЭ50%Cu, и его сравнение с аналогичным образцом, полученным взрывным прессованием. При изучении морфологии образца, полученного СП, методом СЭМ были обнаружены агломераты размером 50-100 мкм, состоящие из более мелких частиц, сплошные образования размером  $\sim 50$  мкм и нитеобразные структуры

длиной до 50 мкм и диаметром ~ 50-100 нм. По ЭДС данным в состав нитей входит  $C \sim 46$  и  $F \sim 54$ , в отличие от фибрилл, полученных при ВП, дополнительно содержащих медь, что говорит о более сильной адгезии при ВП. По данным Raman микроскопического исследования при СП смеси ПТФЭ и меди формирования монолита не наблюдается. Вместо этого наблюдаются чередующиеся темные и светлые области (рисунок 6). Материал хрупок. Рефлекс ПТФЭ на рентгенограмме образца, полученного СП, в отличие от ВП достаточно интенсивен, что указывает на более высокую степень кристалличности ПТФЭ после статического прессования. Увеличение кристалличности ПТФЭ следует из ДСК кривых образца после СП: пик плавления ПТФЭ сдвинут в область высоких температур на ~ 10 °С, величина теплового эффекта увеличивается более чем в два раза.

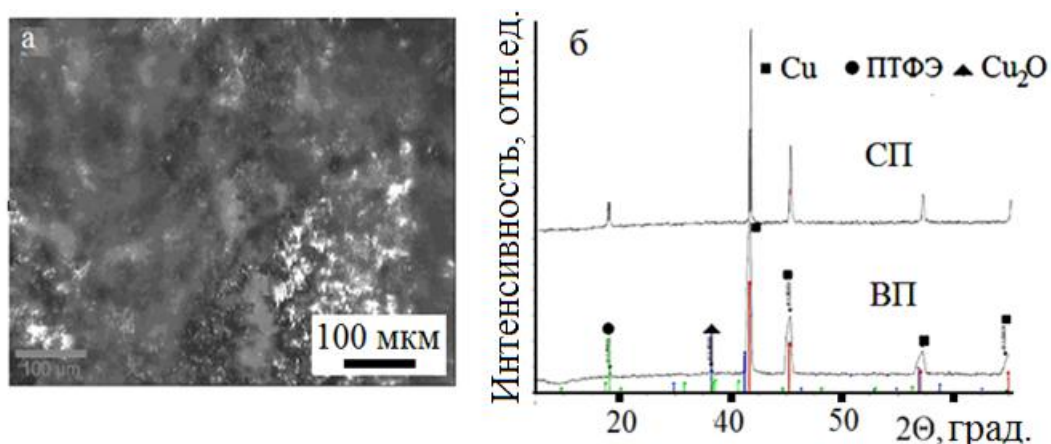


Рисунок 6 – Микрофотография образца ПТФЭ-медь (а), полученного СП; рентгенограмма образца ПТФЭ-медь (б), полученного СП и ВП

Морфология образца 30%ПТФЭ70%Ni, полученного ВП, отличается от описанного выше медного композита. Образец имеет развитый рельеф, отдельные частицы исходного порошка Ni и ПТФЭ не просматриваются, но хорошо видны области разной морфологии (рисунок 7а), состоящие из никеля и частиц ПТФЭ (50-100 нм). В спектрах КР (рисунок 7б) в различных частях образца (точки 1 и 2 на рисунке 7б) присутствуют полосы  $1360 \text{ см}^{-1}$  и  $1579 \text{ см}^{-1}$ , характерные для углеродных образований. В процессе ВП происходит частичное разрушение исходного ПТФЭ и образование графитообразных

структур. На рисунке 7б (спектр 2) присутствуют полосы, характерные для спектров КР ПТФЭ.

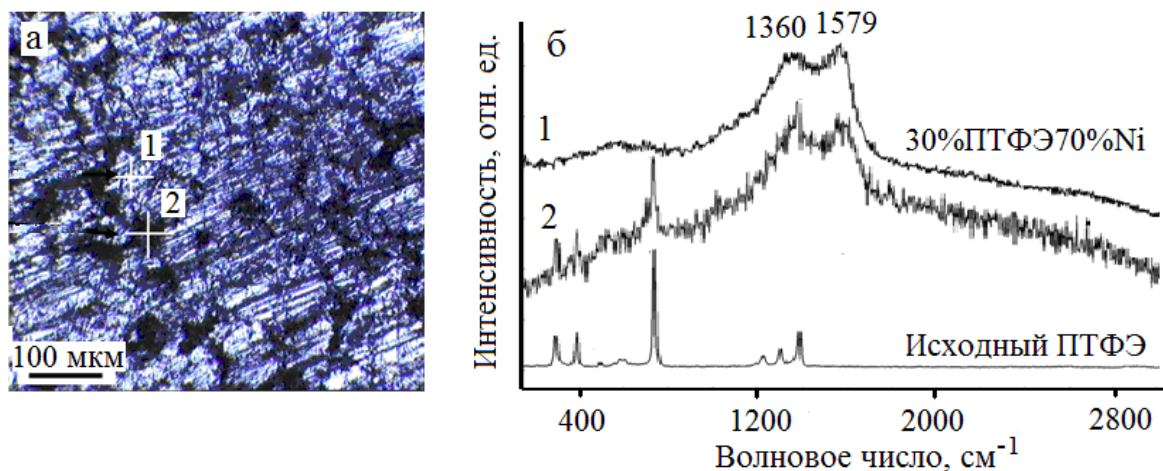


Рисунок 7 – Микрофотография образца 30%ПТФЭ70%Ni (а) и КР-спектры (б), полученные в точках 1 и 2 на рисунке 7а.

Полосы, характерные для ПТФЭ, наблюдаются и в ИК спектре, кроме этого в ИК спектре появляется полоса при  $981\text{ см}^{-1}$  (колебания боковых  $-\text{CF}_3$  групп), указывающая на появление разветвлений в цепях ПТФЭ образца 30%ПТФЭ70%Ni после ВП. Выявлено, что на ДСК кривой образца 30%ПТФЭ70%Ni присутствуют три размытых пика. Пик при  $280^\circ\text{C}$  соответствует плавлению углеродных образований, пик плавления ПТФЭ

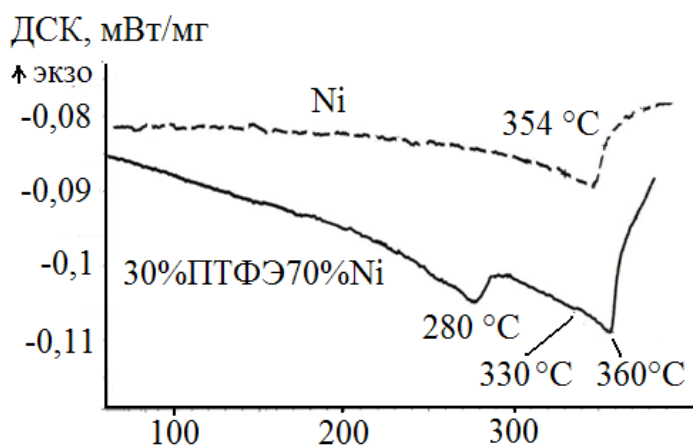


Рисунок 8 – ДСК кривые образца 30%ПТФЭ70%Ni и Ni

проявляется в виде перегиба при  $330^\circ\text{C}$ , пик при  $360^\circ\text{C}$  (рисунок 8) соответствует размагничиваемости Ni. Проведены исследования магнитных свойств образца 30%ПТФЭ70%Ni. Согласно зависимостям намагниченности от поля, полученным при температурах  $27$  и  $-271^\circ\text{C}$ , данный материал можно



отнести к магнитожестким с коэрцитивной силой больше 26 Э (коэрцитивная сила металлического Ni –  $H_c=20$  Э), с намагниченностью насыщения  $\sim 42$  э.м.е. и полем насыщения  $\sim 3000$  Э. Из температурной зависимости намагниченности, полученной в диапазоне температур  $-271-727$  °С, следует, что композит проявляет сходные с металлическим Ni магнитные свойства. Температура Кюри изученного композита равна  $362$  °С и близка к значению для металлического Ni ( $358$  °С).

**В четвертой главе** представлены результаты исследования образцов, полученных деструкцией ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда. Метод получения образцов заключался в следующем: в плазму разряда, возникающую при подаче на электроды высоковольтного импульсного напряжения, вводили брусок ПТФЭ, который в плазме испарялся, продукты деструкции ПТФЭ выходили из зоны плазмы и в виде порошка оседали на подложке. Деструкция проводилась с использованием металлических электродов различного состава и в разных средах: на воздухе и в аргоне.

#### **Железосодержащие электроды**

Выявлено, что при использовании электродов состава Fe (53 масс.%), C (22 масс.%), Cr (17 масс.%), Ni (7 масс.%), Mn (1 масс.%) и проведении деструкции на воздухе одновременно с ПТФЭ разрушался материал электрода. Полученный материал представлял собой порошок, слипающийся при механическом воздействии. Данные СЭМ исследования показали, что порошок имеет несколько типов морфологических структур (рисунок 9): ограниченные кристаллиты (20-300 нм) (рисунок 9а), состоящие из слоев, в которых просматриваются наночастицы размерами  $\sim 1-2$  нм, особенно хорошо проявляющиеся при выжигании поверхности электронным лучом; цепочечные образования, составленные из блоков шириной 50-100 нм (рисунок 9б); агломераты из частиц размером менее 2 нм, покрывающие плотным слоем большинство кристаллитов (рисунок 9в). Толщина слоя  $\sim 20$  нм. Из анализа полученных ЭДС данных (Таблица 1) и проведении экспериментов с различной

мощностью луча микроскопа выявлено, что кристаллиты состоят из фторуглеродных образований и наночастиц, содержащих металлы.

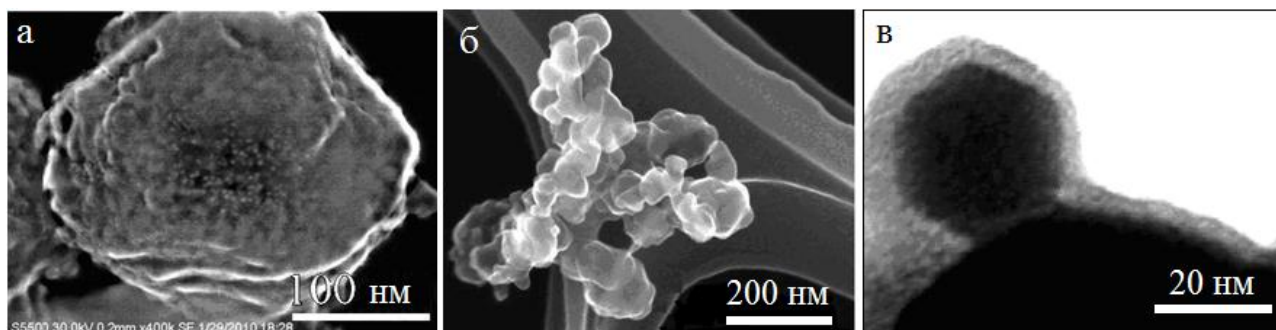


Рисунок 9 – СЭМ (а, б) и СПЭМ (в) изображения образца  $53\text{Fe}22\text{C}17\text{Cr}7\text{Ni}$ , полученного на воздухе

Цепочечные образования и поверхностный слой не содержат металлов, судя по составу, можно предположить присутствие окисленной сажи и ПТФЭ. Порошок, полученный в аргоне при том же электроде не содержит металлов и состоит из цепочечные образований состава:  $\text{C} \sim 77$ ,  $\text{O} \sim 4$  и  $\text{F} \sim 19$  ат.%

Таблица 1 – Содержание элементов (ат.%,), определенное методом ЭДС в различных нанобъектах образца  $53\text{Fe}22\text{C}17\text{Cr}7\text{Ni}$ , полученного на воздухе

Объект	C	O	F	Fe	Cr	Ni
Кристаллит	30,0	0,4	67,6	1,70	0,20	0,20
Цепочечное образование	73,4	12,6	14,0	-	-	-
Поверхности кристаллита	46,2	35	19	-	-	-

При анализе ИК-спектров (рисунок 10) выявлено присутствие в составе образцов материала ПТФЭ. На это указывает наличие полос при  $1211$  и  $1154 \text{ см}^{-1}$ , всегда присутствующих в ИК спектрах ПТФЭ и характеризующих валентные колебания  $\text{C-F}$  и  $\text{C-C}$  групп  $-(\text{CF}_2)_n-$ . Помимо этого в ИК-спектрах обоих образцов хорошо видна полоса при  $1470 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная к колебаниям окисленной сажи. В ИК-спектре образца, полученного на воздухе, наблюдаются полосы в области  $600-450 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\text{Fe-O}$  ( $560 \text{ см}^{-1}$ ) (судя по процентному содержанию элементов в электроде) и  $\text{Fe-F}$ . В ИК-спектре образца, полученного в аргоне, данные полосы отсутствуют, что согласуется с данными СЭМ: в атмосфере аргона разрушения электрода не происходит.

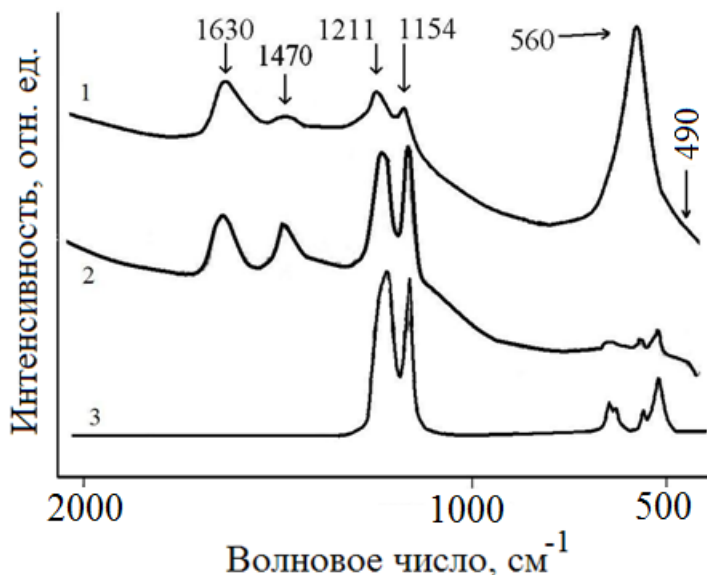


Рисунок 10 – ИК-спектры поглощения образцов  $53\text{Fe}22\text{C}17\text{Cr}7\text{Ni}$ , полученных: 1 – на воздухе, 2 – в аргоне, 3 – ИК-спектр ПТФЭ

На рентгенограммах обсуждаемых образцов не найдено рефлексов, характерных для кристаллического ПТФЭ ( $2\theta=18^\circ$ ). Это обусловлено несколькими причинами: формы ПТФЭ, полученные и на воздухе и в аргоне, рентгеноаморфны, рефлексы кристаллического ПТФЭ скрываются под широким гало, обусловленного присутствием большого количества сажи, наноразмерностью ПТФЭ. Из данных морфологического и ИК спектроскопического исследования следует, что могут иметь место все три причины. РФЭС исследование образца, полученного на воздухе, показало, что углерод входит в состав  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ , C-F, C-O, C-C групп, фиксируются полосы ( $E_{\text{св}}=686,5$  эВ), соответствующие фторидам или оксифторидам металлов, главным образом, соединений железа. В образце, полученном в атмосфере аргона, углерод присутствует в составе  $\text{CF}_2$ , C-F, C-O, C-C групп, что подтверждает выводы, сделанные на основании СЭМ и ИК спектроскопии: образец составлен из обугленных и окисленных фрагментов и цепочечных образований ПТФЭ.

В ходе плазменной обработки ПТФЭ с использованием железосодержащих электродов другого состава: Fe – 83 и C – 17 масс.%, образуется порошок, по данным РФА имеющий в составе  $\text{FeF}_3$ , FeOF и ПТФЭ. Методом РФЭС подтверждено, что порошок содержит Fe, O, F, C, показано, что

атомы каждого из этих элементов имеют по несколько различных химических состояний:  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeOF}$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CC}$ ,  $\text{CH}$ .

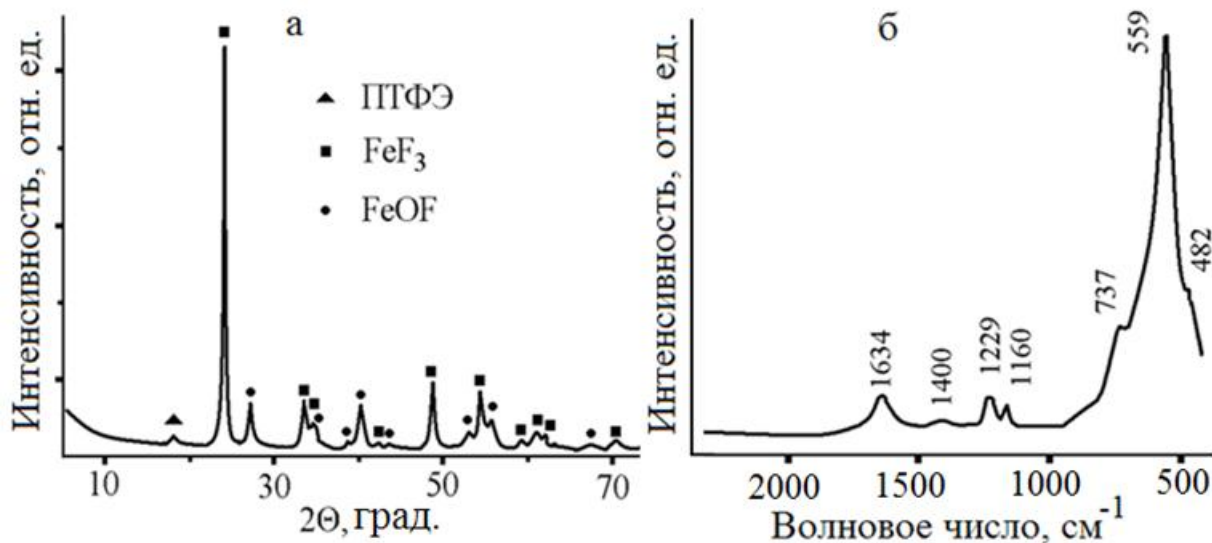


Рисунок 11 – Дифрактограмма (а) и ИК-спектр (б) образца 83Fe17C

По интегральным интенсивностям пиков рассчитано относительное содержание элементов, участвующих в определённых химических связях. Выявленные в порошке методом РФЭС связи Fe-F в составе  $\text{FeF}_3$  соответствуют выводам РФА (рисунок 11а) о наличии в веществе кристаллического  $\text{FeF}_3$ ; связи Fe-O присутствуют в  $\text{FeOF}$ ; связи  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  являются основными связями в молекулярных цепочках ПТФЭ. Присутствие в образце алифатического углерода, равно как группировок  $-\text{CF}_2-$  в цепях ПТФЭ, фторидов и оксифторидов железа подтверждается данными ИК-спектроскопии (рисунок 11б).

Методом СЭМ в составе образца выявлены нанокристаллиты, составленные из частиц металлов (или их соединений), ПТФЭ, алифатического, фторированного и окисленного углерода. Содержание фтора в нанокристаллитах составляет 64 ат.%, что достаточно для того, чтобы задействовать большую часть углерода в цепочки ПТФЭ ( $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ) и сформировать фториды и оксифториды железа. Другой, обнаруженный в образце, вид частиц – сферические наночастицы диаметром 30-50 нм, структурированные образованиями, размером 2 нм и волокнистыми объектами

такой же толщины. Элементный состав сферолитов такой же, как у кристаллитов. Выявлены цепочечные образования - дефектные структуры, оставшиеся от не полностью разрушенных структур ПТФЭ; согласно данным ЭДС сильно обугленные и частично окисленные. Просматривается и нанодисперсная составляющая в виде «облака», состоящего из агломератов наночастиц размерами 1-2 нм, покрывающих более крупные наночастицы.

Присутствие в образце соединений железа позволило предположить у него наличие магнитных свойств, а присутствие железа в наноформе - наличие магнитных особенностей. Для проверки этого предположения были проведены исследования магнитных свойств на СКВИД магнитометре. Получены температурные зависимости намагниченности, характерные для материалов с суперпарамагнитными свойствами. Анализ FC и ZFC зависимостей намагниченности образца  $83\text{Fe}17\text{C}$  от температуры показал, что температура начала блокировки магнитного момента ( $T_n$ ) у частиц образца располагается не ниже 270 К, средняя температура блокировки  $T_{\text{max}} = 55 \pm 5$  К, области максимума размыты. Последнее указывает на значительный разброс частиц по размерам, что согласуется с результатами СЭМ. Анализ зависимости намагниченности образца от поля при температуре 2 и 300 К показал, что кривые перемагничивания не достигают насыщения даже в высоких полях (60 кЭ). Выявлено смещение низкотемпературной петли гистерезиса в область отрицательных полей, что указывает на наличие в изученном материале обменного взаимодействия типа ферромагнетик, антиферромагнетик, ферримагнетик и позволяет предположить, что частицы в исследованном композите состоят из ферромагнитного ядра и антиферромагнитной или ферримагнитной оболочки. Это предположение косвенно подтверждается данными РФА и ИК спектроскопии о наличии в образце различных соединений железа. Установлено, что материал является магнитотвердым: уже при комнатной температуре значение коэрцитивной силы 640 Э. При 2 К коэрцитивная сила увеличивается почти в три раза (~2200 Э) (рисунок 12).

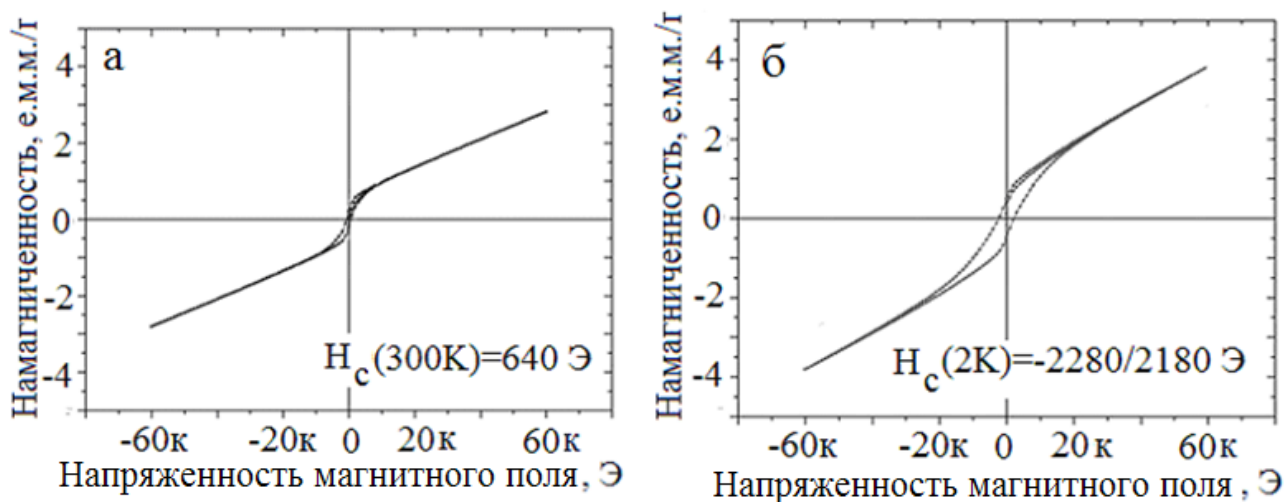


Рисунок 12 – Кривые перемагничивания образца 83Fe17C, записанные при  $T=2\text{K}$ ,  $300\text{K}$

Наличие большой коэрцитивной силы при комнатной температуре свидетельствует о существовании в образце суперпарамагнитных и крупных однодоменных частиц, а значительное увеличение коэрцитивной силы с понижением температуры - о переходе суперпарамагнитных частиц в блокированное состояние. Исследованы строение и магнитные свойства образца после его прокаливании на воздухе при  $T=1127\text{K}$  в течение 1 ч. Данные РФА показали присутствие в композите гематита, ЭДС данные - состав: Fe –  $42,7\pm 1,7$ , O –  $32,7\pm 1,5$ , C –  $24,6\pm 2,2$  масс.%. Анализ температурной зависимости намагниченности (в постоянном магнитном поле 500 Э) выявил в области 240 К фазовый переход, соответствующий переходу Морина, характерному для гематита. При комнатной температуре значение коэрцитивной силы равно 1600 Э, при 2 К -  $H_c = -335/103$  Э.

### Титановые и алюминиевые электроды

При проведении деструкции ПТФЭ на воздухе с использованием титанового электрода также происходило разрушение и ПТФЭ и электрода. Без ПТФЭ, помещенного в плазму, разрушения электрода не наблюдалось. В полученном на воздухе продукте методом РФА зафиксировано наличие  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiOF}_2$  (рисунок 13). Сделанный вывод подтвержден данными анализа КР и ИК-спектров. Кроме того, в спектре КР наблюдаются полосы при  $1610\text{ см}^{-1}$  и  $1294$

$\text{см}^{-1}$ , указывающие на присутствие в образце углеродных образований. Таким образом, из данных ИК, КР, РФА следует, что в процессе деструкции электрода

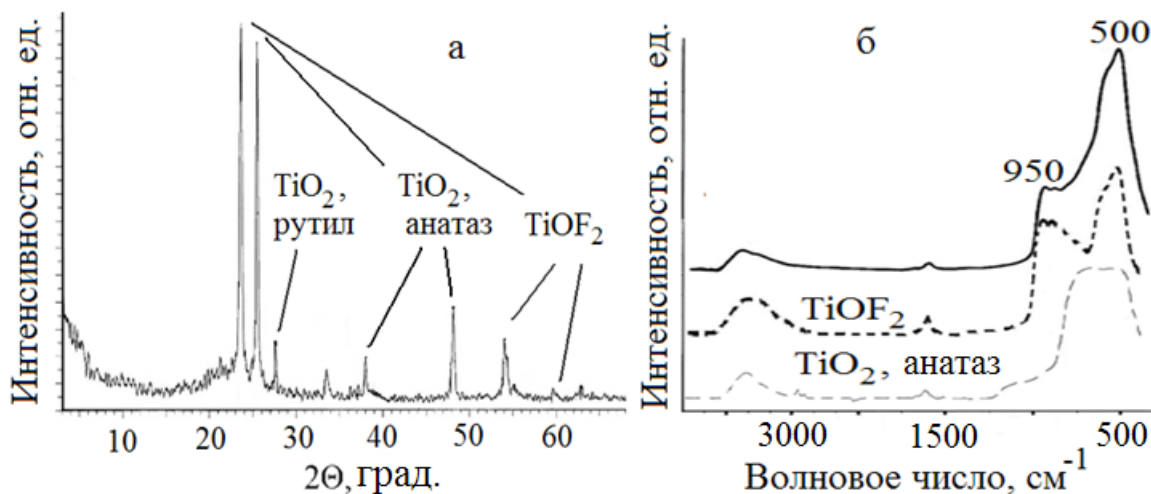


Рисунок 13 – Дифрактограмма и ИК-спектр продукта деструкции ПТФЭ и титанового электрода

происходит окисление и фторирование материала. Углерод образуется при разрушении звеньев ( $-\text{CF}_2-$ ) полимерной цепочки ПТФЭ. СЗМ данные показали, что образец составлен из частиц размером менее  $\sim 50$  нм (рисунок 14а). После промывания порошка в спирте просматривается треугольная огранка частиц (рисунок 14б).

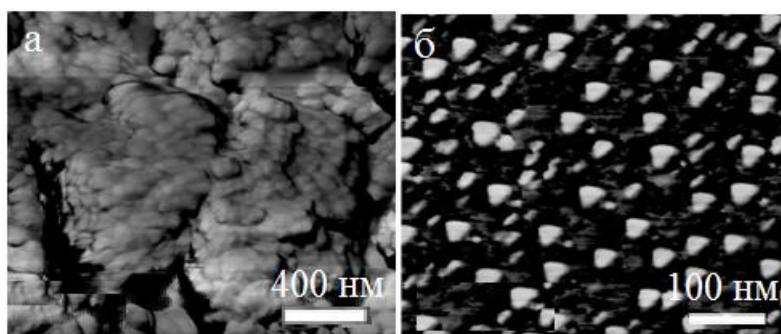


Рисунок 14 – СЗМ изображение продукта деструкции ПТФЭ и титанового электрода (а) и высушенного спиртового экстракта образца (б)

В случае использования в качестве электрода алюминиевой проволоки и проведении деструкции на воздухе получен порошок, по данным СЗМ составленный из наночастиц размерами 20-50 нм. Выявлено (из ИК-спектров), что в состав полученного порошка входят: ПТФЭ (наличие полос при 1219, 1159, 545  $\text{см}^{-1}$ ), углеродные образования (область 1400  $\text{см}^{-1}$ ), оксиды ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и фториды ( $\text{AlF}_3$ ) алюминия (полосы при 1082, 719, 470  $\text{см}^{-1}$ ) (рисунок 15).

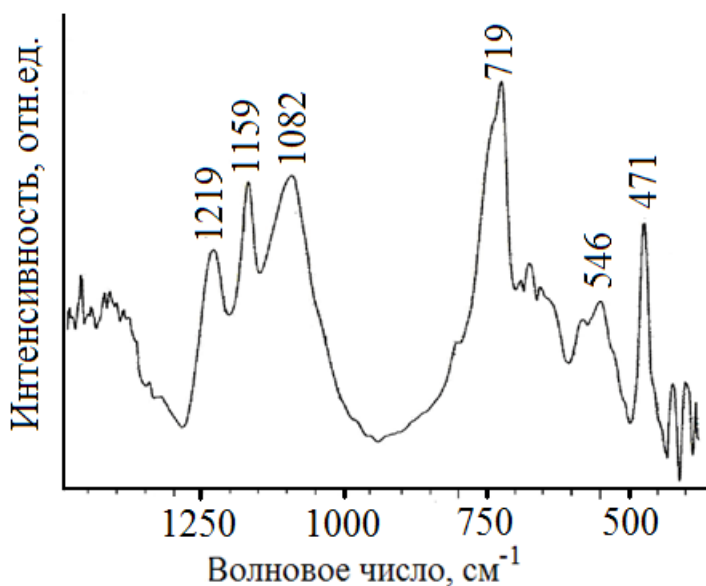


Рисунок 15 – ИК-спектр образца, полученного при деструкции ПТФЭ и с использованием алюминиевого электрода

### Основные результаты и выводы

1. Деструкцией ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда с использованием металлических электродов различного состава получены и изучены нанокompозитные материалы, состав и строение которых зависит от среды и материала электродов. Изучено влияние взрывного прессования на физико-химические характеристики ПТФЭ, УПТФЭ, порошков ПТФЭ с медью и никелем. Показана возможность получения взрывным прессованием (ВП) композитов металл-полимер.

2. Выявлено, что при взрывном прессовании фторполимеров ПТФЭ (марки Ф-4) и УПТФЭ (ФОРУМ) происходит разделение образца на слои: компактированный (сплошной) слой полимера; в области схождения ударных фронтов при частичном сохранении ПТФЭ материал обогащен углеродными образованиями, вплоть до сажи; в месте контакта образца с металлической ампулой формируется слой аморфного металл-фторуглеродного материала, состоящего из плотных участков, соединенных пучками нанofибрилл, содержащих частицы металла ( $\text{Fe}_2\text{C}$  в случае УПТФЭ). УПТФЭ после ВП, в целом, остается низкомолекулярной фракцией ПТФЭ, состоящей из фракций с различным молекулярным весом, но происходит увеличение содержания в материале среднемолекулярных фракций за счет уменьшения



низкомолекулярных. Разветвленность в структуре молекулярной цепи полимера после ВП возрастает. Термическая устойчивость материалов в целом возрастает.

3. При взрывном прессовании смеси порошков меди и ПТФЭ формируется композитный материал, представляющий собой медный монолит с вкраплениями частиц ПТФЭ размерами от 50 нм до 200 нм. Адгезионное взаимодействие ПТФЭ с Cu обеспечивается образованием на границе перехода медь - ПТФЭ нанопризм длиной 1-5 мкм и толщиной 40-150 нм, содержащих в своем составе углерод (27 ат. %), фтор (44 ат. %), медь (21 ат. %) и кислород (8 ат. %). Показаны преимущества ВП по отношению к статическому прессованию, при котором переходного слоя, содержащего частицы меди, не образуется.

4. Показано, что при обработке методом ВП смеси порошков никеля и ПТФЭ формируется композитная пористая матрица из никеля, в порах (50-100 мкм) которого находятся частицы ПТФЭ. В ходе обработки в молекулярной цепи ПТФЭ происходят частичные разрушения с образованием разветвленных фторполимерных структур. После ВП никель остается магнитомягким материалом с коэрцитивной силой  $H_c = 26$  Э.

5. Выявлено, что в инертной среде в плазме высоковольтного импульсного разряда происходит разрушение ПТФЭ с формированием нанопористых фторуглеродных материалов, состоящих из обугленных цепочечных образований ПТФЭ и фторированной сажи. Материал электродов не разрушается. В кислородной среде (на воздухе) помимо деструкции ПТФЭ происходит деструкция металлических электродов с образованием металл-композитных наноматериалов, состоящих из оксидов и оксофторидов металлов с размером частиц 20-250 нм; при использовании железосодержащих электродов – FeO-FeF<sub>3</sub>, титановых – TiO<sub>2</sub>-TiOF<sub>2</sub>, алюминиевых – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>.

6. Деструкцией ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда с использованием железосодержащих электродов получен нанодисперсный композитный материал, обладающий суперпарамагнитными свойствами.

Металлкомпозитные частицы FeOF-FeF<sub>3</sub> размером 1-2 нм, входящие в состав фторуглеродных кристаллитов размером 20-300 нм, формируют магнитотвердый композитный материал с коэрцитивной силой – 640 Э. Магнитные частицы, содержащиеся в образце, состоят из ферромагнитного ядра и анти-ферромагнитной оболочки. Показана возможность варьирования магнитных свойств получаемых образцов: после отжига материала при 850 °С образуется гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), коэрцитивная сила повышается до 1600 Э.

### **Основное содержание изложено в следующих работах:**

#### ***Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:***

1. Курявый В.Г., Игнатьева Л.Н., Устинов А.Ю., Кайдалова Т.А., Ткаченко И.А., Зверев Г.А., Бузник В.М. Фторполимерные нанобъекты, полученные в плазме высоковольтного разряда // Перспективные материалы. – 2011. – № 2. – С. 76-84.

2. Курявый В. Г., Игнатьева Л. Н., Устинов А.В., Кайдалова Т.А., Зверев Г. А., Бузник В. М. Нанобъекты полученные при деструкции политетрафторэтилена в плазме электрического разряда между стальными электродами // Материаловедение. – 2011. – № 3. – С. 46-52.

3. Игнатьева Л.Н., Адаменко Н.А., Казуров А.В., Курявый В.Г., Зверев Г.А., Меркулов Е.Б., Слободюк А.Б., Бузник В.М. Влияние взрывной обработки на строение и свойства ультрадисперсного политетрафторэтилена // Перспективные материалы. – 2013. – № 3. – С. 63-70.

4. Курявый В.Г., Ткаченко И.А., Зверев Г.А., Игнатьева 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. 74-80.

5. Ignatieva L.N., Adamenko N.A., Kazurov A.V., Kuryavyi V.G., Zverev G.A., Merkulov E. B., Sloboduk A. B., Bouzник V.M.. Effect of explosive processing

on the structure and properties of ultrafine polytetrafluoroethylene // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2013. – V. 4, № 5. – P. 468-474.

6. Игнатъева Л.Н., Адаменко Н.А., Агафонова Г.В., Герасимук А.Э., Курявый В.Г., Зверев Г.А., Меркулов Е.Б., Устинов А.Ю., Бузник В.М. Влияние взрывной обработки на строение и свойства политетрафторэтилена // *Вестник ДВО РАН*. – 2013. – № 5. – С. 44-52.

7. Kuryavyi V.G., Ustinov A. Yu., Opra D. P., Zverev G.A., Kaidalova T. A.. Composite Containing Nanosized Titanium Oxide and Oxyfluoride and Carbon Synthesized in Plasma of Pulse High-Voltage Discharge // *Materials Letters*. – 2014. – V. 137. – P. 398-400.

8. Адаменко Н.А., Игнатъева Л.Н., Агафонова Г.В., Герасимук А.Э., Зверев Г.А. Исследование молекулярной структуры политетрафторэтилена после взрывной обработки // *Известия ВолгГТУ*. – 2014. – Т. 9, № 9. – С. 45-48.

9. Ignatieva L.N., Zverev G.A., Adamenko N.A., Kazurov A.V., Sergeev I.V., Ustinov A.Yu., Tkachenko I.A., Bouzник V.M.. Peculiarities of the structure of copper- and nickel-fluoropolymer composites fabricated by explosive pressing // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2015. – V. 172. – P. 68-73.

10. Игнатъева Л.Н., Зверев Г.А., Адаменко Н.А., Казуров А.В., Бузник В.М. Особенности строения композитов медь-политетрафторэтилен, полученных методами взрывного и статического прессования // *Вестник ДВО РАН*. – 2015. – № 4. – С.70-77.