

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

ИНСТИТУТ ХИМИИ

Дальневосточного отделения

Российской академии наук

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук

Л.Н. Игнатьева

Владивосток – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ.....	10
1.1 Физико-химические свойства политетрафторэтилена.....	10
1.1.1 Строение ПТФЭ.....	10
1.1.2 Свойства ПТФЭ.....	13
1.2 Способы получения модифицированных форм ПТФЭ.....	15
1.2.1 Термогазодинамический способ.....	16
1.2.2 Модификация ПТФЭ в псевдокипящем слое.....	18
1.2.3 Гидротермальный метод модификации ПТФЭ.....	20
1.2.4 Радиационный способ.....	21
1.2.5 Радиационно-механический способ	23
1.2.6 Модификация ПТФЭ воздействием лазерного луча.....	24
1.2.7 Иные способы модификации ПТФЭ.....	25
1.3 Композиты на основе ПТФЭ.....	26
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	31
2.1 Исходные компоненты.....	31
2.2 Методы и оборудование для обработки образцов.....	31
2.2.1 Деструкция ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда.....	31
2.2.2 Взрывное прессование ПТФЭ и УПТФЭ.....	33
2.2.3 Взрывное прессование ПТФЭ, смеси ПТФЭ и Cu, смеси ПТФЭ и Ni.....	34
2.3 Методы и оборудование для анализа образцов.....	35
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И МОРФОЛОГИЮ ПТФЭ.....	38
3.1 Исследование влияния взрывного прессования на строение и термические свойства промышленного политетрафторэтилена	38

3.2	Исследование влияния взрывного прессования на строение и термические свойства ультрадисперсного политетрафторэтилена.....	49
3.3	Особенности строения медь- и никельфторполимерных композитов, полученных методом взрывного прессования.....	60
3.3.1	Строение образца 30%ПТФЭ70%Cu.....	61
3.3.2	Строение и магнитные свойства образца 30%ПТФЭ70%Ni.....	68
3.4	Особенности строения композита ПТФЭ-медь, полученного методом статического прессования	74
ГЛАВА 4 СОВМЕСТНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПТФЭ И ЭЛЕКТРОДОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА.....		82
4.1.	Исследование физико-химических свойств образцов, полученных с использованием металлсодержащих электродов	82
4.1.1	Строение образцов $53\text{Fe}22\text{C}17\text{Cr}7\text{Ni}$	82
4.1.2	Строение и магнитные свойства образца $83\text{Fe}17\text{C}$	93
4.1.3	Строение образцов, полученных с титановыми и алюминиевыми электродами	110
Основные результаты и выводы.....		115
Список литературы.....		117
Список сокращений.....		132

ВВЕДЕНИЕ

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 область его применения. Например, введение частиц железа в ПТФЭ методом конденсации паров железа на полимерную подложку позволяет уменьшить скорость термораспада ПТФЭ [1] за счет сшивки его полимерных цепей. Частицы железа в свою очередь в таких композитах становятся 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) [2]. ПТФЭ не является исключением, на настоящий момент при использовании этого метода уже разработаны материалы, обладающие высоким комплексом механических, тепло- и электрофизических свойств [3], 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 [4], в результате которой получены дисперсные порошки. Нет необходимости говорить, что именно дисперсные порошки перспективны для создания функциональных материалов. Объединяющим моментом этих двух методов является высокая энергетичность 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 и 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, позволяют объяснить увеличение термостойкости УПТФЭ после взрывного прессования, возможность получения прочного металлополимерного 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, рентгенофазовый 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 Conference 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.

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, проведены регистрация ИК-

спектров поглощения, спектров комбинационного рассеивания и интерпретация полученных данных, выполнялись калориметрические измерения. Подбран 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 страницы, включая 13 таблиц и 74 рисунка.

Глава 1 ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ

1.1 Физико-химические свойства политетрафторэтилена

Со времени открытия в 1938 году и до наших дней политетрафторэтилен (ПТФЭ) привлекает к себе повышенное внимание. Причиной тому является непревзойденная химическая стойкость, отличные антифрикционные и антиадгезионные, диэлектрические и изоляционные свойства, гидрофобность, а также способность сохранять эти свойства в широком температурном интервале от -260 до $+260$ °С [5]. Материал не токсичен и биоинертен, обладает биосовместимостью с живыми тканями [6].

ПТФЭ является продуктом полимеризации газообразного тетрафторэтилена (C_2F_4) [7]. Механизм полимеризации носит бирадикальный характер: под внешним воздействием в исходной молекуле разрывается слабая двойная углерод-углеродная связь с образованием радикалов, которые образуют димеры, олигомеры и полимерные цепочки с одинарными углерод-углеродными связями.

1.1.1 Строение ПТФЭ

На настоящий момент политетрафторэтилен достаточно хорошо изучен [1, 5, 7-9]. Структурной единицей ПТФЭ является макромолекула – полимерная цепь, образованная из мономерных группировок $-CF_2-$, поэтому полимер обозначают $-(CF_2)_n-$. Модель молекулы ПТФЭ представлена на рисунке 1.1 [1].

В соответствии с данными многочисленных экспериментальных исследований ПТФЭ [10], подтвержденных теоретическими расчетами [10-11], молекулярная структура ПТФЭ представляет собой длинную цепочку углеродных атомов, в которой каждый атом углерода связан с двумя атомами фтора. За счет значительных размеров атомов фтора и их взаимного отталкивания углеродная цепочка свертывается в спираль, плотно накрывая атомы углерода атомами фтора. Высокая химическая стойкость молекулы ПТФЭ

обусловлена наличием прочной ковалентной фтор-углеродной связи (536 кДж/моль) [12], ее малой длиной 1,39 Å [13] и полным заполнением внешнего электронного уровня у атомов фтора.

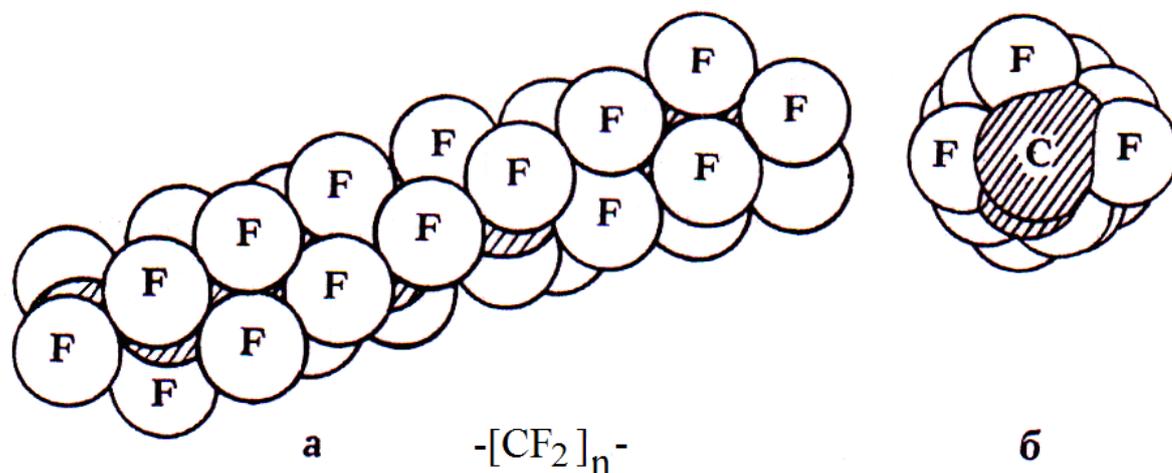


Рисунок 1.1 – Модель молекулы ПТФЭ (а) и ее сечение (б) [1]

Как видно из рисунка 1.2, в ИК-спектре ПТФЭ присутствуют интенсивные полосы при 1213 см^{-1} и 1150 см^{-1} , характеризующие валентные колебания С–F в $-\text{CF}_2$ группировках, и менее интенсивные группы полос, характеризующие деформационные и внеплоскостные колебания CF_2 групп ПТФЭ ($800\text{-}500\text{ см}^{-1}$) [10]. Полоса при 550 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям, полосы 640 и 620 см^{-1} характеризуют закрученную спираль из атомов в молекуле ПТФЭ. Полосы в области $800\text{-}700\text{ см}^{-1}$ появляются в спектрах ПТФЭ в аморфной фазе, полосы в области $700\text{-}500\text{ см}^{-1}$ – в кристаллической фазе [14].

В целом ПТФЭ – кристаллический материал, на рентгенограмме (рисунок 1.3) его отличительной чертой является наличие интенсивного рефлекса при $2\theta = 18^\circ$, на фоне которого, как правило, наблюдается аморфное гало $2\theta \sim 40^\circ$, интенсивность которого в зависимости от предыстории образца может сильно различаться [15]. При 19 и 30°C в кристаллической структуре политетрафторэтилена происходят два фазовых перехода (рисунок 1.3). Ниже 19°C повторяющееся звено состоит из 6 витков и 13 групп CF_2 , спираль укладывается в триклинную решетку.

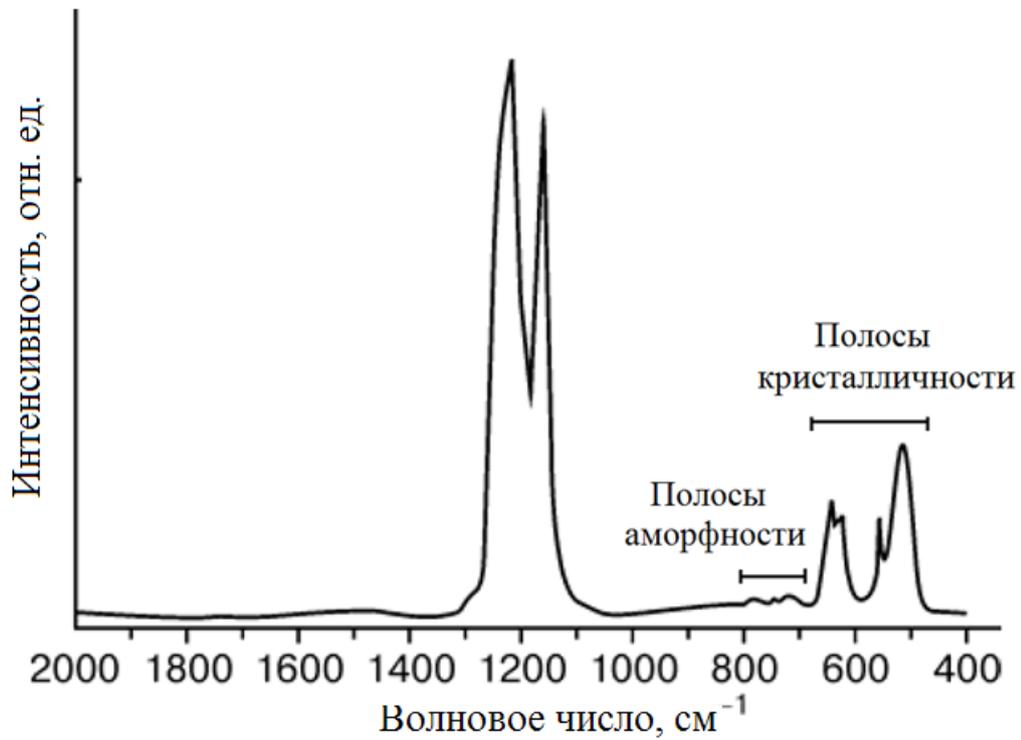


Рисунок 1.2 – ИК-спектр ПТФЭ

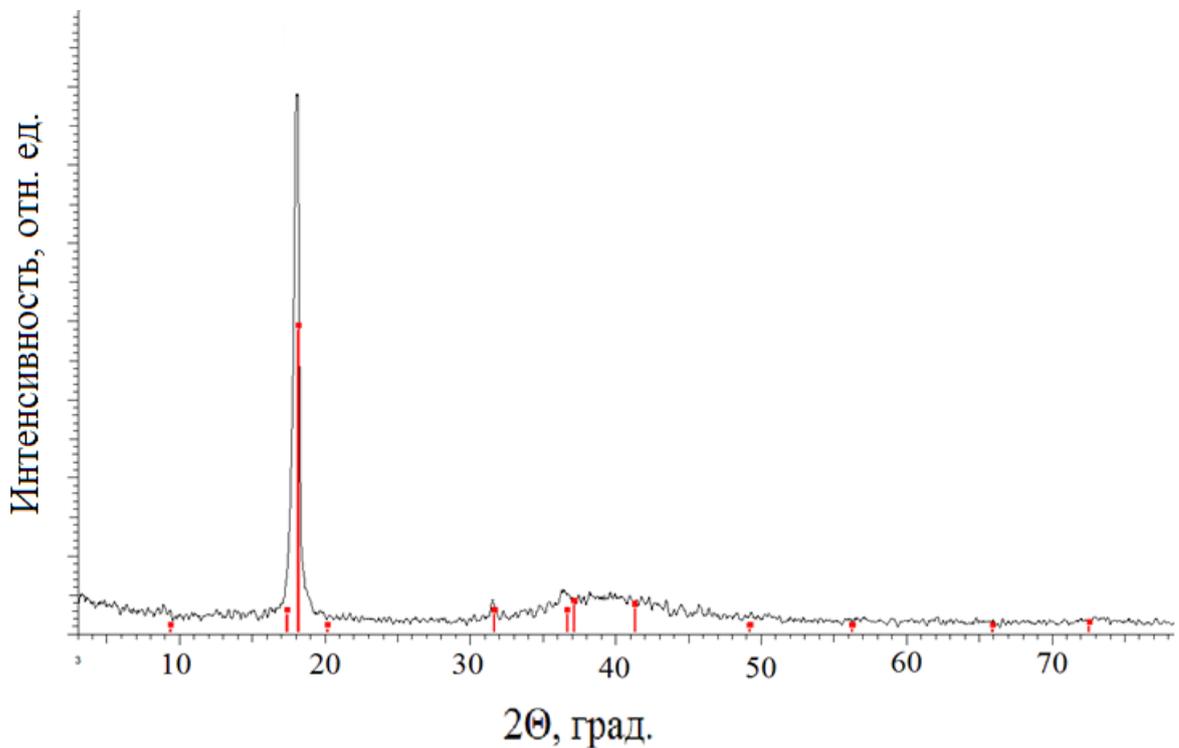


Рисунок 1.3 – Рентгенограмма ПТФЭ

В интервале температур 19-30 °С спираль слегка раскручивается и состоит из 7 витков и 15 групп, образуя гексагональную упаковку. Выше 30°С спираль

становится нерегулярно закрученной, но вплоть до температуры плавления 327 °С в кристаллической области сохраняется гексагональная упаковка цепи [16-18].

Надмолекулярная структура ПТФЭ представляет собой длинные ленты шириной от 0,2 до 1 мкм, состоящие из параллельных полос, перпендикулярных длинной оси ленты. Цепи молекулы ПТФЭ расположены вдоль полос [19] (рисунок 1.4).

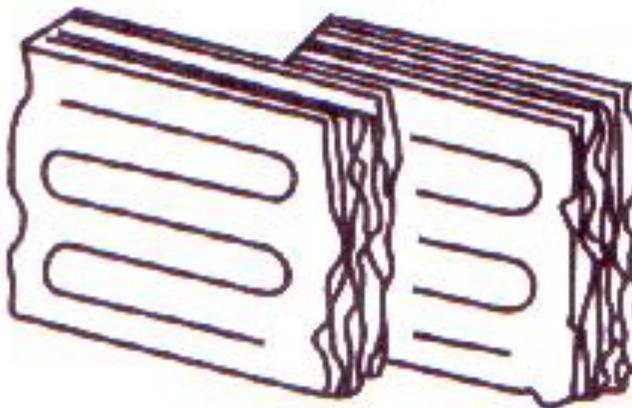


Рисунок 1.4 – Схема расположения полимерных лент в ПТФЭ

1.1.2 Свойства ПТФЭ

Физико-механические свойства политетрафторэтилена определяются молекулярной массой и степенью кристалличности полимера. Молекулярная масса ПТФЭ зависит от способа его получения и колеблется по разным источникам от 300 тыс. до 3 млн. а.е.м. и выше. Степень кристалличности ПТФЭ зависит от термической предыстории образца: у неспеченных образцов она высока – 90%, а у спеченных - колеблется от 40 до 70 % в зависимости от скорости охлаждения. С увеличением кристалличности механические характеристики ПТФЭ ухудшаются. Как правило, для достижения высоких эксплуатационных характеристик стремятся получать изделия из ПТФЭ с минимальной степенью кристалличности и максимальной массой [7]. ПТФЭ обладает высокой химической стойкостью, которая, как и другие его свойства, объясняется тем, что этот полимер относится к фторуглеродным соединениям, в

состав которых входят только два химических элемента: углерод и фтор, а связь углерода с фтором во фторорганических соединениях является одной из самых прочных химических связей [13]. Атомы фтора образуют защитную оболочку С–С связей, и это является причиной высокой стойкости ПТФЭ к агрессивным химическим средам. Низкий коэффициент трения и антиадгезионные свойства обусловлены природой и энергией надмолекулярных структур в полимере. ПТФЭ обладает наименьшим коэффициентом трения, за что занесен в книгу рекордов Гиннеса как самый скользкий материал [20]. Вследствие симметричного строения макромолекул ПТФЭ и малого размера атома фтора большая часть их правильно ориентирована и образует упорядоченную структуру. Большой процент кристаллической части и наличие неупорядоченной аморфной фазы обуславливают, с одной стороны, высокую температуру плавления, достаточную твердость, а с другой - хорошую гибкость и чрезвычайно низкую температуру хрупкости [21] (температура, при которой происходит разрушение материала в условиях постоянно действующей нагрузки). ПТФЭ не растворяется во всех известных растворителях, для него характерна высокая гидрофобность, он не токсичен и биоинертен, обладает биосовместимостью с живыми тканями. ПТФЭ является насыщенным неполярным веществом, чем объясняются высокие изоляционные свойства полимера [22]. Материал легко подвергается механической обработке, что позволяет достаточно просто изготавливать из него различные изделия. Эти свойства обеспечили применение политетрафторэтилена во многих отраслях науки, техники, промышленности, в медицине и быту [1, 6, 9].

Наряду с достоинствами политетрафторэтилен имеет и ряд недостатков, ограничивающих области его практического использования. Недостатки можно разделить на три группы: технические, экологические и экономические [9]. Технические проблемы проявляются в хладотекучести материала, в низкой теплопроводности, в слабой адгезии к поверхности материалов и изделий, в малой износостойкости полимера при механическом воздействии. Несмотря на очень малый коэффициент трения интенсивность износа изделий из ПТФЭ оказывается недопустимо высокой [23]. Существенным недостатком политетрафторэтилена

является его чрезвычайно низкая радиационная стойкость. Предельная доза облучения при эксплуатации составляет 10 кГр, что на 2-3 порядка ниже типичных значений для других полимеров. Поэтому политетрафторэтилен практически не применяется для изготовления изделий спецтехники, космической техники, атомной промышленности [24].

Экологические проблемы связаны с большим количеством отходов, образующихся при производстве изделий из ПТФЭ, и сложностью их вторичной переработки [25, 26]. Немаловажной является и экономическая проблема, которая проявляется в высокой стоимости материала по сравнению с углеводородными полимерами [9].

Для решения этих проблем прибегают к модификации ПТФЭ. На настоящий момент используется целый ряд и постоянно осуществляется поиск новых способов модификации этого материала.

1.2 Способы получения модифицированных форм ПТФЭ

В настоящем разделе приведены некоторые методы модифицирования ПТФЭ и краткая характеристика полученных модифицированных форм.

Одним из способов устранения отмеченных выше недостатков является получение из политетрафторэтилена фторполимерных ультрадисперсных порошков с предельно малым размером частиц [27, 28]. Такие порошки имеют более сложную организацию строения, как на молекулярном, так и супрамолекулярном уровнях. Мономеры, из которых формируются олигомеры и макромолекулы полимеров, могут состоять из нескольких химических элементов, связанных между собой внутримолекулярными взаимодействиями [28]. Межмолекулярные взаимодействия могут иметь разную природу: в одном случае это ковалентные связи, в другом – водородные или ван-дер-ваальсовы. В блочном полимере, из которого получают ультрадисперсные порошки, всегда сосуществуют кристаллическая и аморфная фазы, причем последних может быть несколько [5]. В связи с этим, как отмечено в работе [29], при получении

ультрадисперсных порошков надо строго соблюдать технологический регламент, иначе нельзя будет получать порошковые продукты, одинаковые по дисперсному составу, молекулярной массе макромолекул, морфологии частиц, супрамолекулярному строению.

1.2.1 Термогазодинамический способ

Одним из способов модифицирования ПТФЭ является термогазодинамический метод, разработанный в Институте химии ДВО РАН и запатентованный Цветниковым А.К. и Уминским А.А. [30]. Этим способом был получен ультрадисперсный порошок «ФОРУМ» (ФторОРганический Ультрадисперсный Материал). Особенность способа заключается в том, что пиролиз ПТФЭ проводят при температурах, при которых выделяемые из полимерного блока олигомеры не распадаются на мономеры, а выносятся газовой средой из горячей зоны в холодную. В холодной зоне олигомеры конденсируются, образуя дисперсный материал. Метод получения и схема установки описаны в работах [30, 31]. Предлагаемый метод позволяет использовать любые отходы ПТФЭ, что существенно уменьшает себестоимость продукции. «ФОРУМ» имеет перспективы использования и уже применяется во многих областях. Наиболее развитая на данный момент область применения этого материала в качестве антифрикционного компонента в автомобильных маслах [1].

Низкая молекулярная масса порошка «ФОРУМ» [32], наличие на поверхности активных центров, связанных с присутствием радикалов, обеспечивают высокую адгезию порошка ФОРУМ к металлу, стеклу и другим твердотельным материалам, позволяя наносить тонкий полимерный слой.

Исследование морфологии порошка выявило, что материал составлен из сферических частиц со среднестатистическим размером 0,1-1 мкм, поэтому его можно считать ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ) [27]. Порошок «ФОРУМ» имеет отличные от промышленного ПТФЭ свойства. Рентгеновские дифракционные исследования, проведенные на образцах ПТФЭ

марки Ф-4 и УПТФЭ [32], показали различие строения кристаллических фракций этих полимеров. При комнатной температуре ультрадисперсный образец имеет кристаллическую фазу, разупорядоченную вдоль оси гексагональной упаковки фторуглеродных цепочечных молекул, тогда как в образцах промышленного ПТФЭ эта фаза наблюдается лишь при температуре выше $+30^{\circ}\text{C}$. Разупорядочение обусловлено вращением CF_2 -групп вокруг оси макромолекулы, а также сдвигом макромолекул друг относительно друга вдоль гексагональной оси [33].

Из данных ИК- и ЯМР-исследований [29, 34, 35] следует, что различие наблюдается и в молекулярном строении макромолекул ПТФЭ и «ФОРУМ». Спектр ЯМР ^{19}F ПТФЭ представляется одиночной асимметричной линией от ядер фтора CF_2 -групп, наблюдаемая асимметрия обусловлена анизотропией химического сдвига. В спектре образца «ФОРУМ» появляется дополнительная линия, сдвинутая на 36 м.д., которая отображает наличие химически неэквивалентного атома фтора, иными словами, в этом образце присутствуют дополнительные фторуглеродные группировки. Эти группировки, согласно данным квантово-химических расчетов ЯМР ^{19}F спектров [35-37], являются терминальными группировками $-\text{CF}=\text{CF}_2$ в цепи фторполимера. Наличие конечных олефиновых группировок ($-\text{CF}=\text{CF}_2$), характеризующихся полосой при 1785 см^{-1} в ИК-спектре «ФОРУМ», и присутствие боковых $-\text{CF}_3$ групп (полосы при 985 см^{-1}) подтверждают экспериментальные данные ИК спектроскопии (рисунок 1.5) и соответствующие квантово-химические расчеты электронного строения и частот спектральных полос в ИК-спектрах фторуглеродных макромолекул [34, 36, 38]. Отличие строения материала «ФОРУМ» и промышленного ПТФЭ приводит к различию и термических свойств материала. Деструкция промышленных образцов ПТФЭ происходит в области $425\text{--}570^{\circ}\text{C}$. Термическое разрушение порошка «ФОРУМ» происходит в широком интервале: от 50 до 550°C [39, 40]. Исследованиями [39, 40] выявлены причины такого термического поведения: «ФОРУМ» представляет собой композит, составленный из фракций с разным молекулярным весом.

Выявленные в дальнейшем возможности разделения порошка на фракции позволили выделить низко-, средне- и высокомолекулярные фракции [1], каждая из которых имеет свои особенности и, соответственно, иные области практического приложения [41-43]. Полученные результаты послужили предпосылкой для более тонкого разделения материала на фракции и их дальнейшего исследования, представленного в работе [44].

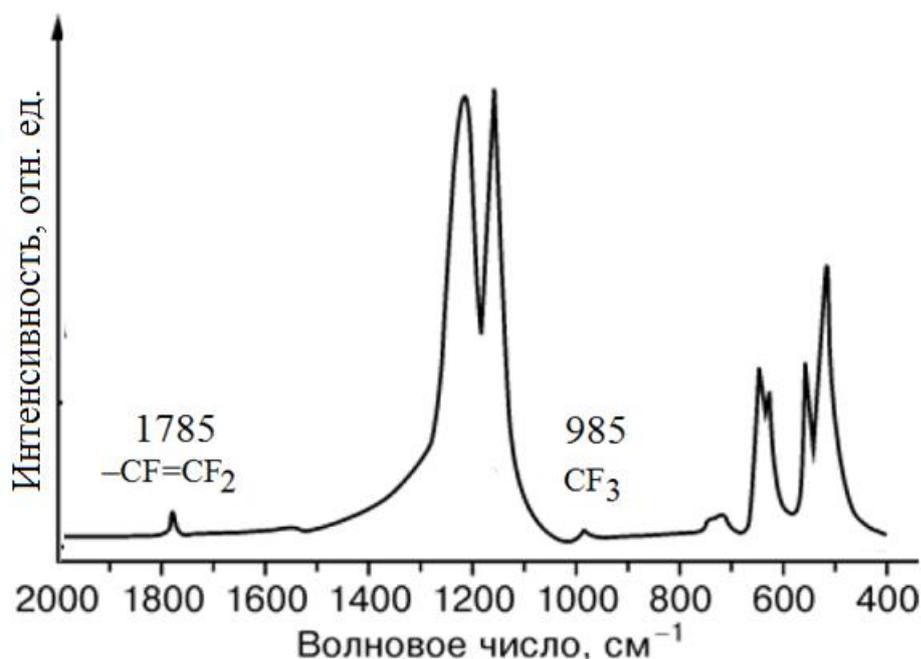


Рисунок 1.5 – ИК-спектр УПТФЭ

1.2.2 Модификация ПТФЭ в псевдокипящем слое

Из газовой фазы, как и порошок «ФОРУМ», но при других технологических условиях, получают порошок торговой марки «ФЛУРАЛИТ» (ООО «Флуралит синтез», г. Москва). Нагрев и испарение политетрафторэтилена осуществляют в реакторе с псевдокипящим слоем, создаваемым пропусканием через слой ПТФЭ потока инертного газа, нагретого до температуры 400–500 °С. В результате термической обработки ПТФЭ марки Ф-4 образуется порошок с частицами размера 1,5-5 мкм, имеющими форму близкую к сферической [45].

Проведенные термические исследования показали, что потеря массы порошка «ФЛУРАЛИТ» начинается при 138 °С [28], это существенно ниже, чем у промышленного ПТФЭ (475 °С), но выше, чем у порошка ФОРУМ (50°С). По характеру термогравиметрической кривой было установлено, что продукт ФЛУРАЛИТ содержит две фторполимерные фракции с различной молекулярной массой [28]. Наличие низкомолекулярной фракции подтверждает частичное растворение порошка «ФЛУРАЛИТ» в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂) [46]. Проведенные исследования показали, что при 110 °С и давлении 50 МПа растворяется 11% порошка «ФЛУРАЛИТ» в СК-СО₂. Надо отметить, что растворению подвержена меньшая часть, чем у порошка «ФОРУМ» (21% при аналогичных условиях). Промышленный ПТФЭ вообще не растворяется в СК-СО₂.

Рентгеновскими исследованиями порошка «ФЛУРАЛИТ» [28] было обнаружено присутствие в нем кристаллической и аморфной фаз. Кристаллическая фаза образована упаковкой спиральных фторуглеродных макромолекул вдоль гексагональной оси. Рентгеновские дифрактограммы отображают разупорядочение –CF₂ группировок, связанное с их вращением вокруг оси макромолекулы. Спектроскопические исследования показали, что в составе макромолекул, в первую очередь низкомолекулярной фракции, имеются –CF₃ группы. Последние являются концевыми и обеспечивают малые размеры макромолекул. В этом состоит отличие макромолекул порошка «ФЛУРАЛИТ» от макромолекул промышленного ПТФЭ марки Ф-4, из которого он производится. «ФЛУРАЛИТ» имеет перспективу применения в качестве ресурсосберегающих добавок в трансмиссионные машинные масла, но из-за более значительного размера частиц, чем у «ФОРУМА», его применение в качестве добавок к моторным маслам проблематично. Порошок можно использовать в качестве компонентов в композитах и лакокрасочных покрытиях, для обработки искусственных и природных волокон с целью придания им гидрофобности [47]. Наличие низкомолекулярной фракции, растворимой в сверхкритическом диоксиде углерода, позволяет использовать материал для получения

наноразмерных покрытий, способных обеспечивать супергидрофобность поверхности [46].

1.2.3 Гидротермальный метод модификации ПТФЭ

Иная технология получения порошковой формы ПТФЭ была разработана на Кирово-Чепецком химическом комбинате им. Б.П. Константинова [48]. Согласно предложенной технологии блочный полимер загружают в реактор в виде крошки со средним размером частиц 3-6 мм, полученной помолом отходов изделий из ПТФЭ, и обрабатывают перегретым водяным паром. После отделения водяного конденсата и газообразных продуктов пиролиза (в основном тетрафторэтилена, гексафторпропилена и октафторциклобутана) при пониженном давлении фильтрованием выделяют мелкодисперсный порошок. Образец представляет собой влажный, светло-бежевый порошок (так называемый первичный), который после выдерживания при 120°C превращается в сыпучий порошок (обработанный). Анализ морфологии частиц порошка показал, что первичный образец состоит из агрегатов до десяти и более микрометров, которые образованы сферическими моночастицами микронного размера. В обработанном образце агрегаты распадаются на моночастицы. Разрушение агрегатов связано с удалением при термообработке связующей низкомолекулярной фракции ПТФЭ и других легких компонентов. В работе [49] показано, что порошок ПТФЭ, полученный гидротермальным способом, плавится при 280 °С. Температура его плавления существенно ниже, чем у блочного ПТФЭ (>320 °С). Полагают, что это обусловлено меньшей молекулярной массой и упорядоченностью строения макромолекул по сравнению с исходным блочным ПТФЭ. Гидротермальный порошок является высокоэффективной полимерной смазкой [49], добавка его в смазочные композиции существенно улучшает их антифрикционные, нагрузочные, противозадирные и противоизносные свойства.

1.2.4 Радиационный способ

Как отмечалось выше, к недостаткам ПТФЭ относят его радиационную чувствительность. С другой стороны этот недостаток заложен в основу радиационного способа модифицирования ПТФЭ. Работы по исследованию влияния радиационного излучения на ПТФЭ проводятся уже много лет [50, 51]. За последние двадцать лет в данном направлении наиболее известны работы, проведенные в Японии [52-55] и Германии [56-58]. Суть метода заключается в разрыве С–С связей полимера, замыканию концевых атомов углерода карбонильными, олефиновыми или иными группами в зависимости от газовой среды и температуры обработки [1, 59] (рисунок 1.6). Вследствие этого облучение приводит к сильному уменьшению молекулярного веса ПТФЭ и его переходу в полидисперсное состояние.

Авторами работы [50] было обнаружено, что облучение ПТФЭ в бескислородной среде при температуре выше температуры плавления (327 °С) приводит к увеличению модуля упругости, предела текучести и радиационной стойкости. Данное улучшение эксплуатационных характеристик в работе [60] связывают со сшиванием полимерных цепей ПТФЭ при его радиационной обработке. Возможность сшивки цепей ПТФЭ теоретически показана в работе [37].

К недостаткам метода можно отнести возможность модифицирования только пленочных (толщина до 500 мкм) образцов и необходимость проведения облучения в среде свободной от молекулярного кислорода. Проведенные авторами работы [54] исследования показали, что предполагаемое молекулярное сшивание полимерных цепей, приводящее к улучшению характеристик ПТФЭ, требует высоких доз облучения (>1000 кГр), поэтому для электронно-лучевой обработки пленок обычно используют электронные ускорители, позволяющие создавать высокую плотность потока электронов и, соответственно, большую мощность поглощенной дозы.

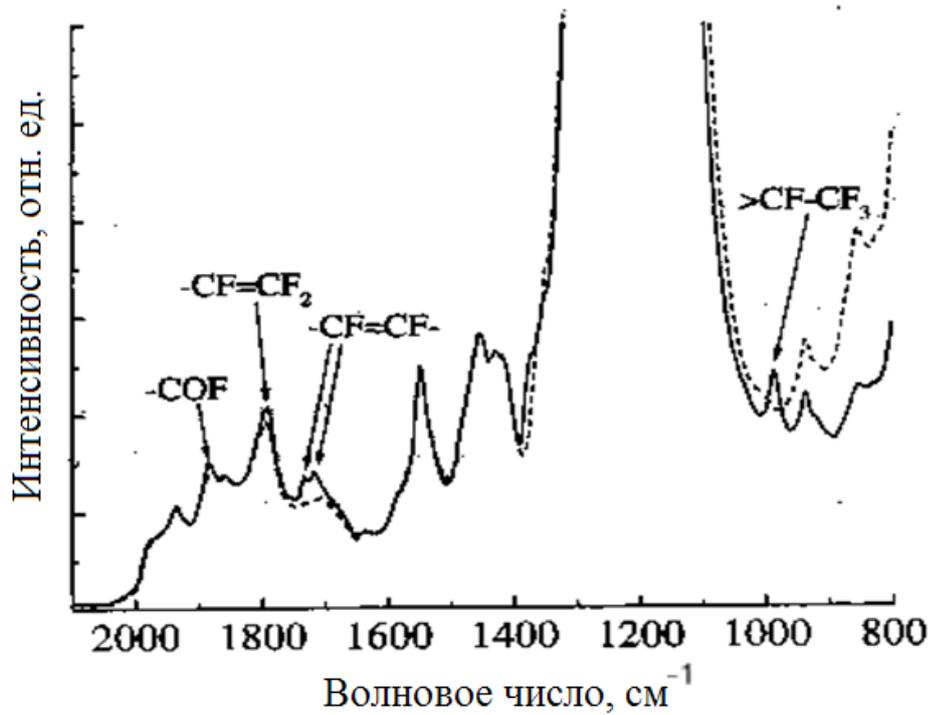


Рисунок 1.6 – ИК-спектры ПТФЭ, облученного в вакууме дозой 1 МГр [60]

Обойти это ограничение позволяет метод, разработанный авторами работы [24]. Главной его особенностью является обработка ПТФЭ проникающими лучами при температурах выше точки его плавления в газовой среде, содержащей только примесь молекулярного кислорода, и с использованием относительно небольших поглощенных доз (не более 200 кГр). В основе метода лежит положение о доминирующей роли в изменении макроскопических свойств ПТФЭ в результате процессов накопления радиационных дефектов в кристаллической фазе. Данный способ позволяет увеличить износостойкость материала в 10^4 раз и снизить ползучесть в 100 раз [24], а также он позволяет модифицировать блочные полимерные изделия, повысить износостойкость и снизить ползучесть дозами, приемлемыми для γ -источников (существенно ниже 500 кГр), получить равномерное распределение свойств по объему полимера. Тем не менее, использование γ -установок оказывается чрезмерно затратным из-за необходимости поддержания технологических режимов в течение длительного времени.

1.2.5 Радиационно-механический способ

Радиационно-механическим способом производится порошок ПТФЭ торговой марки «ТОМФЛОН» (ООО «ТОМФЛОН», г. Томск) [29]. Облучение осуществляется электронным пучком на ускорителе, конструкция которого обеспечивает возможность многократного периодического воздействия на исходный полимер, что создает условия радиационного воздействия без значительного нагрева. Процесс радиолитического разложения происходит не только на поверхности образца, но и в объеме. Облучение приводит к накоплению дефектов, которые инициируют появление микро- и макротрещин в полимере. После радиолитического разложения материал измельчают на газоструйной вихревой мельнице, обеспечивающей отдельную подачу сжатого воздуха и измельчаемого материала. В струйных мельницах частицы разрушаются по микро- и макротрещинам [29]. После облучения частицы порошка имеют форму лоскутов (ширина 5-30 мкм, длина 20-100 мкм, толщина меньше 1 мкм) и волокон длиной 50 мкм с диаметром около 0,5 мкм (рисунок 1.7).

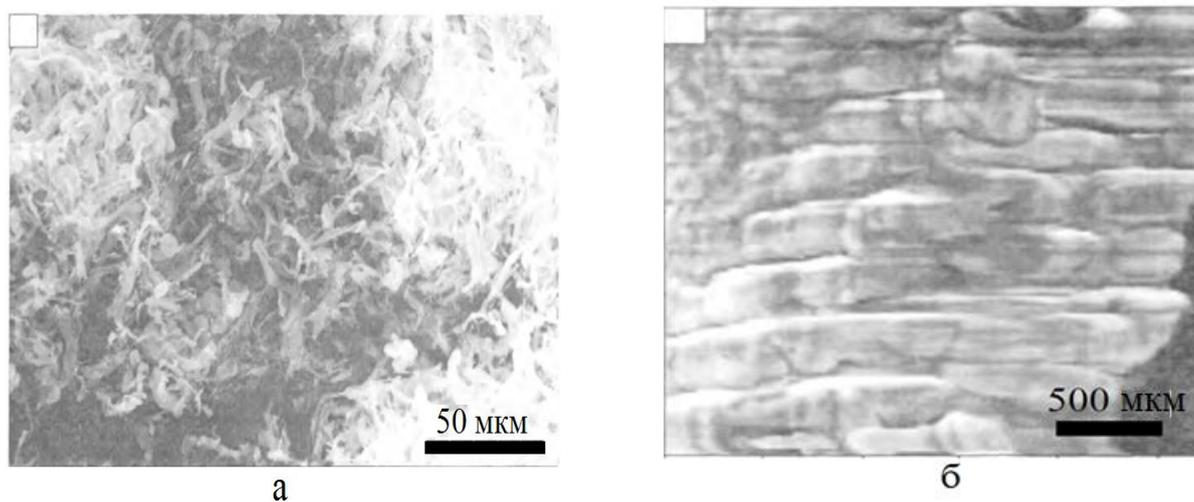


Рисунок 1.7 – СЭМ (а) и СЗМ (б) микрофотографии ультрадисперсного порошка «ТОМФЛОН» [29]

Облученный и механически обработанный порошок по данным СЭМ (сканирующей электронной микроскопии) содержит ленты и волокна. Ширина лент 0,3-5 мкм, длина 5-50 мкм, толщина меньше 1 мкм. Данные СЗМ

(сканирующий зондовый микроскоп) показывают, что при механической обработке происходит разбиение крупных частиц по трещинам. Разрушение происходит не полное, поскольку трещины наблюдаются в частицах конечного продукта. Физико-химические исследования порошка «ТОМФЛОН» показали идентичность молекулярного и супрамолекулярного строения данного порошка с ПТФЭ (марки Ф-4). Данные ЭПР выявили наличие магнитных центров, которые наблюдаются в облученных образцах ПТФЭ [61].

Микронный размер частиц порошка «ТОМФЛОН» позволяет его применять в сферах, непосредственно не связанных с традиционным использованием фторполимеров. Выступая в роли добавки к металлам, микропорошок обладает уникальной способностью передавать свойства принимающему веществу. Эффект от применения выражается в уменьшении коэффициента трения, в улучшении износостойкости и коррозионной стойкости, в повышении термостойкости. Этот порошок инертен, устойчив к химическому, ультрафиолетовому и атмосферному воздействию, не поглощает влагу. Все это делает микропорошок «ТОМФЛОН» высокоэффективной добавкой в пластмассах и эластомерах, красках и покрытиях, маслах и смазках. Кроме того, он может применяться и сам по себе в качестве сухой смазки [29].

1.2.6 Модификация ПТФЭ воздействием лазерного луча

Авторами работы [62] было обнаружено, что воздействие лазерного излучения на ПТФЭ приводит к образованию длинных переплетенных волокон. На этой особенности базируется технология получения материала «ГРИФТЕКС» [62]. Этот материал состоит из волокон со средним диаметром 10-15 мкм и длиной 0,2-2 мм. Пористость материала 85-95 %. По своим химическим свойствам он похож на исходный ПТФЭ. Материал «ГРИФТЕКС» обладает гидрофобностью, стойкостью к агрессивным жидкостям, газам и к УФ-излучению. По термостойкости он близок к ПТФЭ. Можно получать материал «ГРИФТЕКС» с высоким электростатическим зарядом. Исследования, проведенные

методами ИК спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской дифракции [62-67], не выявили отличий полученного материала от исходного ПТФЭ. Волокнисто-пористый материал «ГРИФТЕКС» применяется в качестве фильтров тонкой очистки, обеспечивающих задержание частиц размером в единицы и десятки микрометров. Разработана серия фильтров «Гриф» [64], используемых в различных отраслях промышленности. Высокая пористость и уникальные свойства волокна из ПТФЭ делают перспективным его применение в медицине для лечения печени [65, 66].

Наряду с образованием волокнистого материала в зоне облучения происходит деструкция ПТФЭ с образованием мономера – тетрафторэтилена. Затем происходит вторичная его полимеризация и конденсация в виде порошкообразного продукта на стенках реактора, где происходит облучение. Он состоит из отдельных сферических частиц размером 50-100 нм, которые могут собираться в агломераты. Подобные частицы находятся и на поверхности волокон, причем их количество возрастает по мере увеличения продолжительности процесса. Порошок по теплофизическим свойствам незначительно отличается от исходного ПТФЭ. При температуре около 590 К (317 °С) порошок плавится с образованием жидкой фазы, он обладает низкой насыпной плотностью (порядка 4 г/л) и чрезвычайно сыпуч [67]. Этот продукт представляет собой низкомолекулярный политетрафторэтилен или перфторированный парафин.

1.2.7 Иные способы модификации ПТФЭ

Помимо отмеченных выше существует множество других методов модификации ПТФЭ. Часть из них нацелена на модификацию только поверхности ПТФЭ. К таким относится метод ионно-плазменной модификации ПТФЭ [68] или химическая модификация поверхности ПТФЭ металлороматическими комплексами [69-71]. Ряд способов получения фторполимерного материала основан не на модификации политетрафторэтилена, а на получении его

низкомолекулярной модифицированной формы, например, при синтезе олигомеров тетрафторэтилена (ТФЭ) путем теломеризации мономера с использованием в качестве телогенов различных растворителей. В работах [72, 73] описан радиационно-химический способ получения растворимых теломеров ТФЭ при использовании в качестве телогена ацетона. Результаты исследования кинетики и механизма радикальной теломеризации ТФЭ в ацетоне, исследования строения и свойств, приведены в работах [74-79].

1.3 Композиты на основе ПТФЭ

Активно развивающимся направлением, позволяющим расширить круг применения ПТФЭ, является создание композитных материалов [1]. Композитными материалами (сокращенно композитами) являются материалы, состоящие из двух или более материалов с существенно отличающимися физическими или химическими свойствами, что позволяет изменять характеристики материалов или создавать материалы с новыми свойствами, не доступными исходным веществам и, тем самым, увеличить область их применения.

Сложность получения композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) связана со слабым химическим сродством этого материала с поверхностью второго компонента, наполнителя или матрицы [80]. Отсюда возникает задача разработки таких способов модификации компонентов композита, которые обеспечат прочную связь фторполимерных макромолекул с поверхностью наполнителя или матрицы, в которую вводится политетрафторэтилен.

Среди композитов в настоящее время широкое распространение получили материалы, в которых повышение механических и триботехнических свойств политетрафторэтилена обеспечивается путем введения в полимерную матрицу наполнителей различного типа: дисперсных, волокнистых, ультрадисперсных. Это могут быть углеродные волокна (УВ) с дисперсными наполнителями (скрытокристаллический графит (СКГ), кокс, дисульфид молибдена, порошки

бронзы, оксида свинца) [81]. В частности, в работе [81] показано, что модифицирование политетрафторэтилена углеродным наполнителем влияет на характер формирующейся надмолекулярной структуры, изменяя степень кристалличности полимера. Это приводит к улучшению механических и триботехнических свойств композиционного материала.

Используются не только промышленные марки политетрафторэтилена, но и его модифицированные формы, например, описанный выше УПТФЭ торговой марки «ФОРУМ». В работе [42, 82] была показана возможность применения метода сверхкритического диоксида углерода для получения сферических частиц углеводородных парафинов микронного размера, капсулированных фторполимерным покрытием. Комплексное исследование набором физико-химических методов показало, что материал, полученный в ходе стабилизации эмульсии парафинов в сверхкритической среде с помощью ультрадисперсного политетрафторэтилена УПТФЭ, представляет собой композит, составленный из твердых парафиновых капель (коллоидосом), покрытых разрыхленными глобулярными частицами УПТФЭ размерами 0,2-1,7 мкм.

На основе изучения процессов термического разложения ПТФЭ в присутствии неорганических фторидов (NH_4F , NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$) разработан способ получения композитов из газообразных фторуглеродных продуктов пиролиза ПТФЭ [83]. В работе впервые предложен, исследован и научно обоснован газофазный способ создания композиционных материалов путем молекулярного смешивания ПТФЭ и внедренных в него фторидов и оксидов кремния и титана. В ходе выполнения работы [84] разработана методика синтеза композиционных материалов, в которых металлические наночастицы (Mo, Re, Pb, Fe, Cu, Au и Pd) находятся на поверхности микрогранул политетрафторэтилена. Сухим смешением компонентов в высокоскоростном лопастном смесителе с дальнейшим прессованием и последующим спеканием получены композиты ПТФЭ с базальтовым волокном [85]. В работе выявлены возможности формирования материалов как с полимерной ПТФЭ матрицей, так и с металлической или иной матрицей, содержащей ПТФЭ. Показано, что введение

кислорода в виде оксидов в структуру полимерной цепи ПТФЭ повышает термостойкость и твердость материала [86].

Применение ПТФЭ в композитных материалах преследует различные цели. Введение частиц железа в ПТФЭ позволяет уменьшить скорость его термораспада [87]. В таких композитах происходит взаимодействие наночастиц железа с аморфной частью полимера, сшивка его полимерных цепей с повышением кристалличности полимера. За счет своей химической стойкости ПТФЭ может выступать защитной оболочкой в ПТФЭ-металл композитах. Частицы железа в таких композитах становятся химически защищенными от внешней среды благодаря химической стойкости ПТФЭ. Элементы из фторкомпозитов, разработанные на основе политетрафторэтилена, модифицированного дисперсными компонентами различного состава, получили широкое использование в высокотехнологичных конструкциях и химических производствах [88, 89].

Среди методов получения композитов, широко используемых в последнее время [90-93], является метод взрывного прессования (ВП) материалов. Метод является высокоэнергетическим способом получения наполненных полимерных композитных материалов. К настоящему времени накоплен определенный опыт по ВП порошкообразных полимеров. Сделанный в работе [3] литературный анализ показал перспективность ВП для получения высоконаполненных металлополимерных композитов на основе термостойких полимеров. ПТФЭ не является исключением и благодаря его уникальным свойствам (низкий коэффициент трения, высокая химическая стойкость и др.) является многообещающим материалом для данного способа получения композитных материалов. Учитывая ограниченное число работ, касающихся данного материала, в работах [3, 94, 95] проведено исследование влияния параметров взрывного прессования и последующего спекания на свойства композиционных материалов (прочностные, тепло- и электрофизические), в том числе и с использованием как компонента ПТФЭ. Более того, для полученных материалов определены высокоэффективные технологические процессы получения заготовок

и изделий с высокими служебными свойствами. Полученные композитные материалы на основе ПТФЭ или полиимида с металлами Cu, Al, бронза при рациональных давлениях ВП ($P = 0,4-0,7$ ГПа) обладают повышенной твердостью. Их прочность при растяжении увеличивается до 2-4 раз, при сжатии до 5-6 раз; теплопроводность возрастает в 40 раз, а электропроводность в 100 раз, что позволяет расширить области применения ПТФЭ и полиимида.

В 2008 году в Институте химии ДВО РАН разработан новый метод модификации ПТФЭ, более точно, деструкции ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда [4, 96], в результате которой получены дисперсные порошки. Этот метод также относится к высокоэнергетичным, и уже первые исследования позволили предположить перспективы его использования для получения композитных материалов [97].

Таким образом, постоянное расширение сфер применения материалов на основе ПТФЭ, в том числе фторкомпозитов, содержащих ПТФЭ как один из компонентов, идет параллельно с появлением новых методов их получения. Несмотря на большое число исследований, посвященных особенностям структуры и свойств фторкомпозитов, появление каждого нового способа требует всестороннего изучения каждого нового материала. Это обусловлено не только выявлением условий их безопасной эксплуатации, но и определением областей наиболее эффективного их использования. Важно знание как характеристик исходного и вновь полученного продукта, так и понимание причин, приводящих к выявленным изменениям. Для этого необходимо понимание как особенностей строения от макромолекулы полимера до формирующихся надмолекулярных структур, так и фрагментов матрицы, в которую вводится ПТФЭ. В конечном итоге это дает в руки исследователя инструмент для управления параметрами материала, созданного в рамках данного способа.

Два последних (из представленных) способа модификации ПТФЭ и получения композитных материалов (метод ВП и деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда) являются новыми. 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. Образцы, полученные в плазме высоковольтного импульсного разряда, исследовались впервые в представляемой работе.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

Для модификации политетрафторэтилена (ПТФЭ) в плазме высоковольтного импульсного разряда использовались два типа металлических электродов. Их состав определен методом ЭДС. Первый представлял собой проволоку диаметром 1 мм состава: Fe (83 мас.%), C (17 мас.%), образцы, полученные с данным составом электрода, обозначались – 83Fe17C. Второй – проволока диаметром 1 мм: Fe (53 мас.%), C (22 мас.%), Cr (17 мас.%), Ni (7 мас.%), Mn (1 мас.%); образцы, полученные с данным составом электрода, обозначались – 53Fe22C17Cr7Ni. Также использовались титановая проволока диаметром 1,5 мм (ГОСТ 27265), алюминиевая проволока диаметром 1,5 мм (ГОСТ 14838-78), ПТФЭ марки Ф-4 (ГОСТ 10007-80), механически обработанный до квадратного сечения 2x2 мм произвольной длины. Эксперимент проводился на воздухе в эксикаторе, в аргоне в кварцевой трубке диаметром 50 мм.

Взрывное прессование (ВП) ПТФЭ (марки Ф-4), ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ марки “ФОРУМ”), смеси ПТФЭ и Cu, смеси ПТФЭ и Ni проводили в Волгоградском государственном техническом университете (ВолгГТУ) под руководством профессора, д.т.н. Адаменко Н.А.

2.2 Методы и оборудование для обработки образцов

2.2.1 Деструкция ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда

Деструкцию ПТФЭ марки Ф-4 проводили в плазме высоковольтного электрического разряда в различных газовых средах – на воздухе и в атмосфере аргона. В эксперименте использовали аргон высокой частоты по ГОСТ 10157-79. Метод получения композитов и установка для деструкции ПТФЭ были разработаны и запатентованы Курявым В.Г. в Институте химии ДВО РАН [4].

Схема установки приведена на рисунке 2.1. Амплитуда подаваемых импульсов генератора при разомкнутой нагрузке составляла 9 кВ, частота следования импульсов – 2000 Гц, длительность импульсов ~100 мкс.

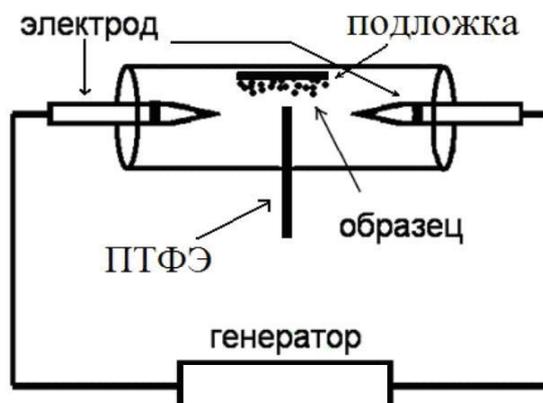


Рисунок 2.1 – Схема установки для деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда

После подачи на электроды высоковольтного импульсного напряжения между электродами возникал плазменный разряд, в который вводился стержень ПТФЭ марки Ф-4; в результате происходило разрушение материала электродов и ПТФЭ с переходом в дымообразную фазу, которая осаждалась на стенках реактора. Исходное расстояние между электродами - 5 мм, во время проведения эксперимента при их разрушении оно увеличивалось до 10 мм.

Состав газообразных продуктов зависит от газовой среды, в которой проводилась деструкция и от материала электродов. При проведении деструкции ПТФЭ на воздухе с использованием железосодержащих электродов методом ИК спектроскопии выявлены CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_2F_4 , C_5F_8 . По данным газовой хроматомасс-спектрометрии в случае аргоновой среды с алюминиевыми электродами выявлен тетрафторэтилен (C_2F_4), в случае воздуха – смесь C_3F_8 и C_4F_{10} . В малых количествах в газообразных продуктах деструкции содержатся низкомолекулярные формы политетрафторэтилена (от C_6F_{14} до C_8F_{16}), перфторбензол (C_6F_6), его производные (C_7F_8 , C_8F_8 , C_9F_8) и F_4N_2 . Во всех случаях

в газовой фазе не было обнаружено наиболее токсичного соединения перфторизобутилена (C_4F_8).

2.2.2 Взрывное прессование УПТФЭ

Данный эксперимент был разработан и проведен группой ученых Волгоградского государственного технического университета [94].

Центрально-симметричное взрывное прессование (ВП) УПТФЭ

Центрально-симметричное обжатие УПТФЭ в цилиндрической ампуле осуществляли по схеме, приведенной на рисунке 2.2. ВП проводили при давлении в ударном фронте 0,6 ГПа длительностью 15 мкс. Распределение ударного давления по радиусу ампулы не равномерно (рисунок 2.2б), так как в результате схождения ударных волн в центре ампулы наблюдается повышение ударного давления более 1 ГПа.

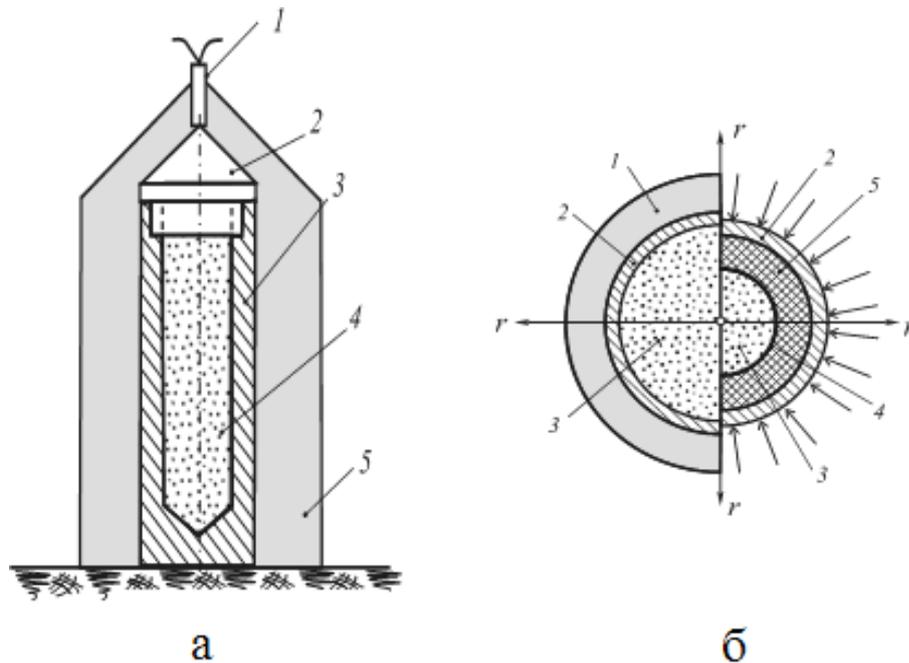


Рисунок 2.2 – Схема взрывного обжатия порошка полимера: а – в продольном срезе: 1 – электрический детонатор, 2 – пробка, 3 – ампула, 4 – полимер, 5 – заряд взрывчатого вещества (ВВ); б – в поперечном сечении: 1 – ВВ, 2 – ампула, 3 – порошок полимера, 4 – ударный фронт, 5 – спрессованный материал.

После обработки образец УПТФЭ представляет собой двухслойное твердое образование: светлый спрессованный порошок, покрытый тонким темным слоем. Это обусловлено тем, что при соударении частиц порошка при ВП происходит их интенсивная деформация, трение и разогрев поверхности слоев (более 500 °С), аналогично как в центре ампулы. По мере возможности светлая часть и темный слой анализировались отдельно.

2.2.3 Взрывное прессование ПТФЭ, смеси ПТФЭ и Cu, ПТФЭ и Ni

Данный способ был разработан коллективом Волгоградского государственного технического университета [94].

Взрывное прессование ПТФЭ, смеси ПТФЭ и Cu, смеси ПТФЭ и Ni осуществлялось в цилиндрической ампуле с секторными зарядами взрывчатого вещества.

При взрывном прессовании в цилиндрической ампуле с секторными зарядами ВВ был использован принцип взрывного обжатия порошков в замкнутом объеме (цилиндрической ампуле (2) с металлическими вкладышами (3) (рисунок 2.3)). В данной схеме используют два секторных заряда (1), расположенных с противоположных сторон ампулы с обрабатываемым порошком ПТФЭ (5) и разделенных между собой инертной средой (песком) (4). Это позволяет варьировать в широком диапазоне давление в прессуемом порошке, направление движения ударных волн в материале, что дает новые параметры управления процессами физико-химических превращений в полимере. Выход ударной волны с высокой скоростью (до 1000 м/с) на поверхность металлической пластины (вкладыша) способствует интенсивной деформации и разогреву полимерного порошка вплоть до его оплавления. Дальнейшее прессование происходит симметричным двухсторонним почти плоским обжатием порошка с давлением в ударном фронте 0,8 ГПа. Фронтальное столкновение ударных волн, направленно взаимодействующих друг с другом в центре обрабатываемого материала, приводит к многократному увеличению давления (до 10 ГПа). Наиболее интенсивное

соударение частиц порошка, их деформация, трение и разогрев происходят в центре ампулы, и материал приобретает темный цвет. Таким образом, по комплексу воздействия такая конструкция ампулы приводит к неоднородности нагружения и температуры, что приводит к вариации свойств спрессованного материала по толщине прессовки образца.

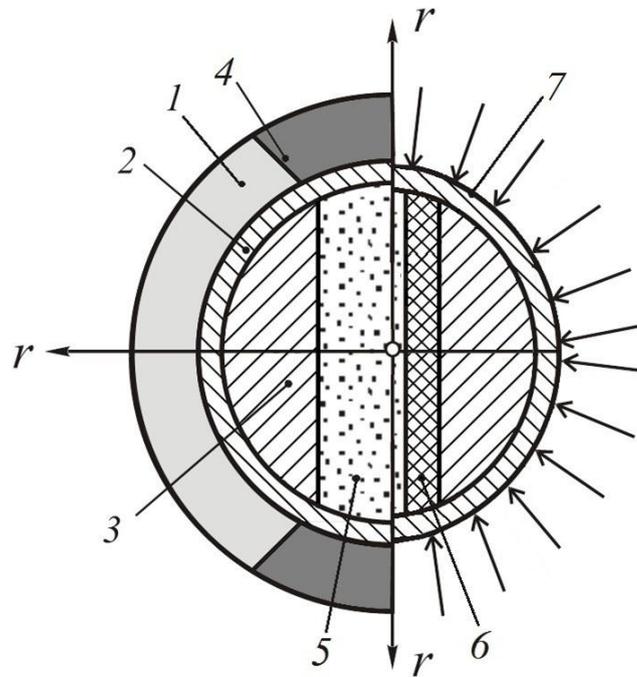


Рисунок 2.3 – Схема взрывного обжата образца в цилиндрической ампуле с секторными зарядами ВВ в поперечном сечении: 1 – взрывчатое вещество; 2 – ампула; 3 – стальной вкладыш; 4 – инертная среда (песок); 5 – порошок полимера; 6 – спрессованный материал; 7 – ударный фронт

2.3 Методы и оборудование для исследования образцов

Морфологию образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500, снабженного приставкой для сканирующей просвечивающей микроскопии (СПЭМ). Образец наносился на углеродный скотч размером $2 \times 4 \text{ мм}^2$ и напылялся проводящим материалом (золотом).

Локальный элементный состав образцов изучали на энергодисперсионном спектрометре (ЭДС) Thermo Scientific, установленном в виде приставки на микроскопе S5500.

ИК-спектры поглощения регистрировались при комнатной температуре на спектрометре VERTEX70 в области $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$ с ошибкой измерения частот не более $0,5\text{ см}^{-1}$. Исследуемые образцы перемешивались вместе с KBr в агатовой ступке и перетирались пестиком до мелкодисперсного состояния, затем запрессовывались в пресс-форме в виде круглой таблетки диаметром 13 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре D8 ADVANCE по методу Брегг–Брентано без вращения образца в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении с использованием для интерпретации программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Магнитные характеристики образцов измерялись с помощью СКВИД - магнетометра MPMS-XL-5 фирмы «Quantum Design». Температурные зависимости намагниченности снимались в области температур 2-350 К как с первоначально приложенным внешним магнитным полем, так и с помощью ZFC (zero field cooling) и FC (field cooling) методик.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе STA-449C фирмы NETZSCH. Для измерения использовали платиновый тигель с крышкой, имеющей калиброванное отверстие, обеспечивающее давление паров разложения в 1 атмосферу, и аналогичный тигель с крышкой в качестве образца сравнения. Измерение проводили при скорости нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в потоке сухого аргона. Масса исследуемого образца УПТФЭ равнялась 7,670 мг и 11,953 мг для обработанного образца при точности взвешивания 0,003 мг. Экспериментальная ошибка измерения температуры менее 1°C , потери массы - 0,003 мг, определение теплоты менее 3%. Нагревание проводили до прекращения изменения массы.

Спектры ЯМР ^{19}F регистрировали на твердотельном ЯМР спектрометре Bruker Avance AV-300 (поле 7,04 Тл). Использовалась одноимпульсная последовательность, в экспериментах с вращением образца под магическим углом (ВМУ) применялось синхронизированное с частотой вращения образца (15 кГц)

спиновое эхо. Эталонном для расчета химического сдвига ^{19}F служил гексафторбензол C_6F_6 . При интерпретации спектров использовали результаты квантово-химических расчетов.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) измерены на сверхвысоковакуумной установке фирмы Specs (Германия) с использованием 150-мм электростатического полусферического анализатора. Для ионизации применяли $\text{MgK}\alpha$ -излучение. Спектры калибровали по C 1s-линиям углеводородов, энергия которых полагалась равной 285,0 эВ.

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} .

Состав электродов определяли с помощью микрозондового анализа с использованием микроскопа EVO-50XP с приставкой для элементного анализа INCA.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И МОРФОЛОГИЮ ПТФЭ

Данный метод разработан коллективом Волгоградского технического университета [2]. В настоящем разделе представлены результаты исследования влияния взрывного прессования на классический фторполимерный материал ПТФЭ (промышленный, марки Ф-4), модифицированную форму ПТФЭ – ультрадисперсный ПТФЭ, изучены материалы, полученные при взрывном прессовании смеси ПТФЭ с металлами. Основное внимание уделено анализу изменений термических свойств, морфологии, молекулярного строения и фазового состава.

3.1 Исследование влияния взрывного прессования на строение и термические свойства промышленного политетрафторэтилена

При обработке использовали принцип взрывного обжатия порошка ПТФЭ в замкнутом объеме, описанный в разделе 2 (рисунок 2.3). Образцы получались трехслойные (рисунок 3.1) [94]. Каждый слой исследовали отдельно.

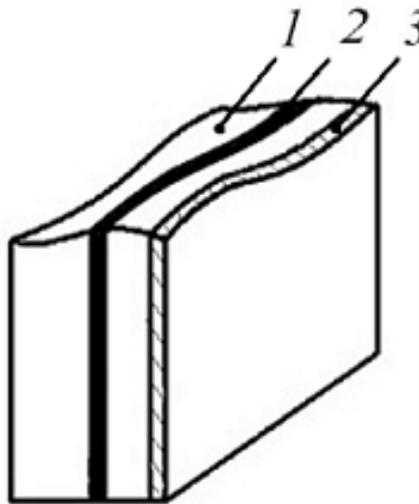


Рисунок 3.1 – Внешний вид образца ПТФЭ после ВП, 1 – основной материал (светлая часть); 2 – центральная часть (черная); 3 – поверхностный слой

Для исследования морфологии, молекулярного и субмолекулярного строения, термических свойств использовались методы сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК спектроскопии, РФЭС, рентгенофазовый анализ, метод термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Морфология образца ПТФЭ после ВП

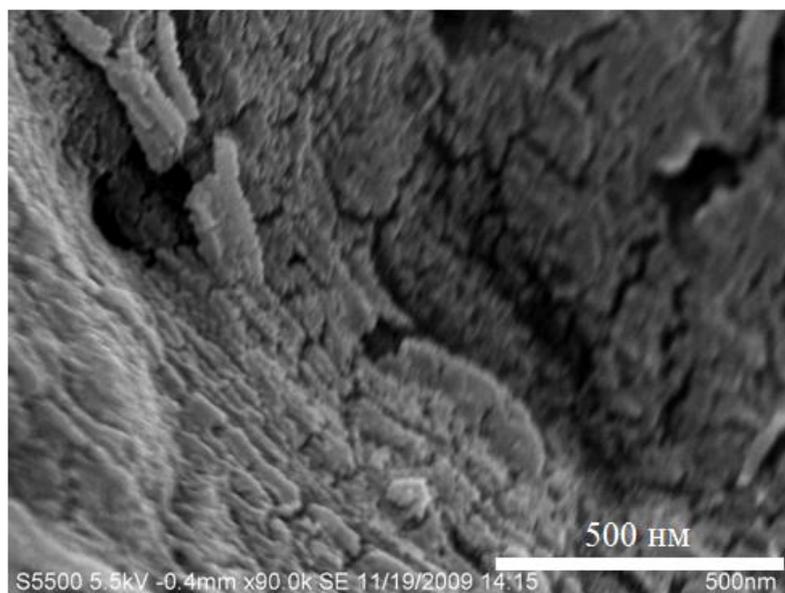


Рисунок 3.2 – Электронная микрофотография исходного образца ПТФЭ

Морфологические особенности ПТФЭ Ф-4 изучали неоднократно различными методами микроскопии (СЭМ, СЗМ) [19]. Суммируя данные методов СЭМ и СЗМ, можно выделить следующие особенности: ПТФЭ по всему объёму сформирован из мельчайших волокнистых образований размерами от 1-3 мкм до 10 мкм, именуемых фибриллами [19] (рисунок 3.2). Фибриллы, в свою очередь, составлены из наноблоков размером 20-50 нм. Наноблоки собираются в ламели, которые компонуется в стопки, из которых формируются ленты, кристаллиты, неограниченные блоки. Такое строение позволяет ожидать, что морфология ПТФЭ может изменяться при обработке, причем характер изменений будет зависеть от типа обработки.

Рассмотрим морфологическое строение каждого слоя образца ПТФЭ после ВП. Выполненные исследования показали, что и белая, и черная (центральная) часть монолита составлены из плотных образований и разрыхлённых фибриллярных структур длиной около 1 мкм и диаметром 50-200 нм (рисунок 3.3а, в).

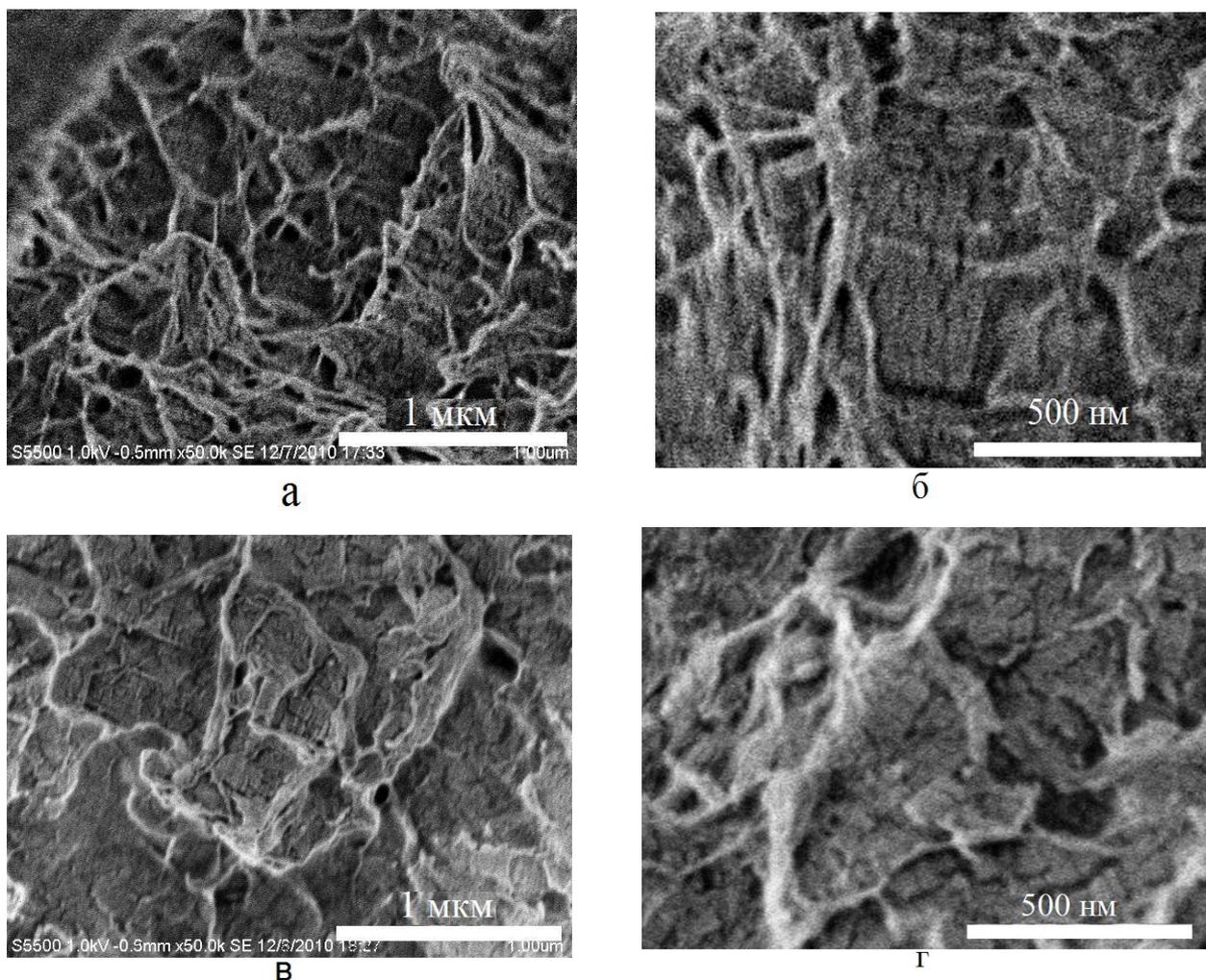


Рисунок 3.3 – Микрофотографии белой (а, б) и центральной черной (в, г) частей образца ПТФЭ, подвергнутого ВП

При большем увеличении видно, что плотные образования составлены тоже из фибрилл (рисунок 3.3б, г). Плотные образования подобны слоистым структурам, наблюдаемым в ПТФЭ [19] и, по-видимому, сохранились в образце после ВП. Рыхлые фибриллярные структуры, скорее всего, образовались при деструкции исходного образца за счёт разделения между собой плотно

упакованных фибрилл, из которых составлен исходный ПТФЭ. При сравнении белой и черной части можно видеть некоторые их отличия друг от друга. Черная часть образца (рисунок 3.3в) отличается меньшим содержанием фибриллярных структур и большим содержанием плотных областей.

По данным ЭДС состав белой части следующий (ат. %): углерод – 37,2; фтор – 62,8; состав черной части: углерод – 32,6; фтор – 67,4. В необработанном ПТФЭ: углерод 33,3; фтор 66,3.

На изображении поверхности образца, представленном на рисунке 3.4, можно видеть плотные образования и разрыхлённые фибриллярные структуры, но фибриллы имеют большую, чем в двух других слоях, длину. Длина фибрилл в темном слое – 10-20 мкм, а в белой и центральной черной части образца длина фибрилл в разрыхленных областях не превышает 2-3 мкм (рисунок 3.3). Результаты исследования элементного состава темной пленки на поверхности образца методом энергодисперсионной спектроскопии с содержанием элементов в составе фибрилл и плотных образований представлены в таблице 1.

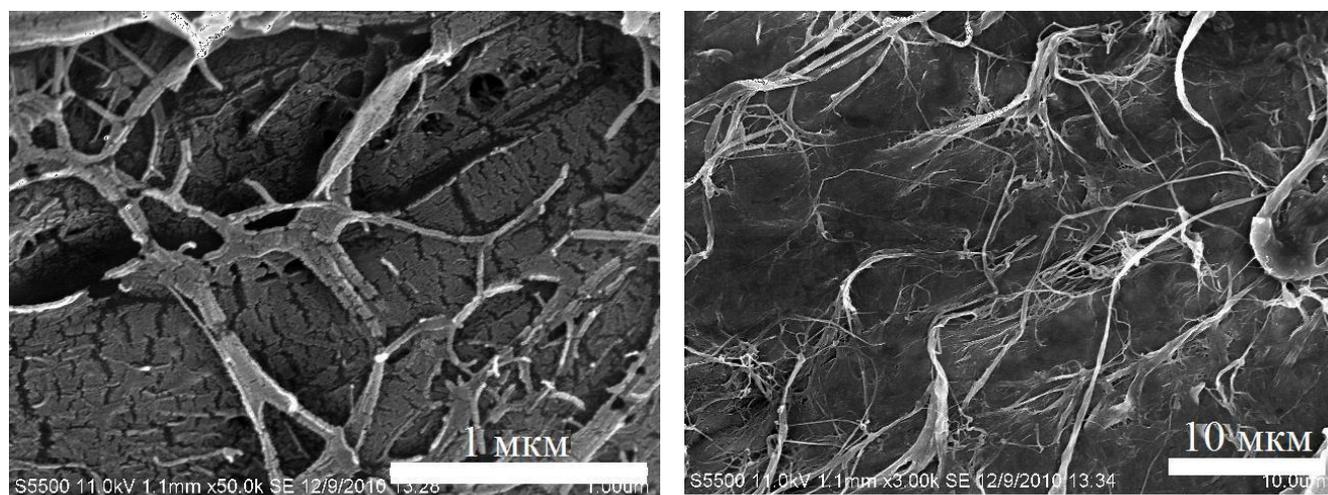


Рисунок 3.4 – Микрофотографии темной пленки на поверхности образца, полученного ВП ПТФЭ

Хотя отличие состава темной пленки, образовавшейся после обработки, от исходного ПТФЭ налицо, аномальной карбонизации не обнаружено не только в объеме образца, но и в поверхностном темном слое. Поскольку появление железа

выявлено только в поверхностном слое, это, по-видимому, связано с проникновением в образец атомов железа из стальной ампулы в процессе взрыва.

Таблица 1 – Содержание элементов (ат.%) в составе темной пленки ПТФЭ после взрывной обработки (по данным микронзондового энергодисперсионного анализа)

Элемент	Область анализа	
	фибриллы	плотная часть
С	36,4±4	41±2
О	-	2,7±0,4
F	50,6±0,8	48,5±0,6
Fe	10,8±1,2	7,8±0,6

Строение образца ПТФЭ после ВП

При исследовании данного образца три слоя, составляющие образец, изучали отдельно.

Информацию о супрамолекулярном строении образцов можно получить из дифрактометрических исследований. Дифрактограммы исходного ПТФЭ и после ВП приведены на рисунке 3.5.

Как видно из рисунка 3.5, все три дифрактограммы обработанного образца отличаются от дифрактограммы исходного ПТФЭ. Дифрактограмма белой части образца наиболее близка к дифрактограмме исходного ПТФЭ. Сохраняются все кристаллические пики и диффузное гало в области $2\Theta = 40-50^\circ$. Это говорит о сохранении, в целом, после ВП фазового состава ПТФЭ в белой части образца. Однако появляется гало в области $2\Theta=20-30^\circ$, которое отсутствует на дифрактограмме исходного ПТФЭ (рисунок 3.5). Такое гало наблюдалось на дифрактограммах модифицированных форм ПТФЭ, полученных в ходе лазерной обработки полимера [62], и после разложения ПТФЭ в плазме электрического разряда [96, 98, 99]. Это же гало $2\Theta=20-30^\circ$ (рисунок 3.5) наблюдается и на дифрактограммах черной центральной части и поверхностного темного слоя

образца ПТФЭ. Наличие его можно связать с появлением после обработки неупорядоченной аморфной фазы [100]. В работе [99] показано, что полученный в плазме импульсного разряда материал помимо ПТФЭ содержит большое количество сажи; в ИК-спектрах этих образцов наблюдалась полоса в области 1450 см^{-1} , которая может быть отнесена к углеродным компонентам.

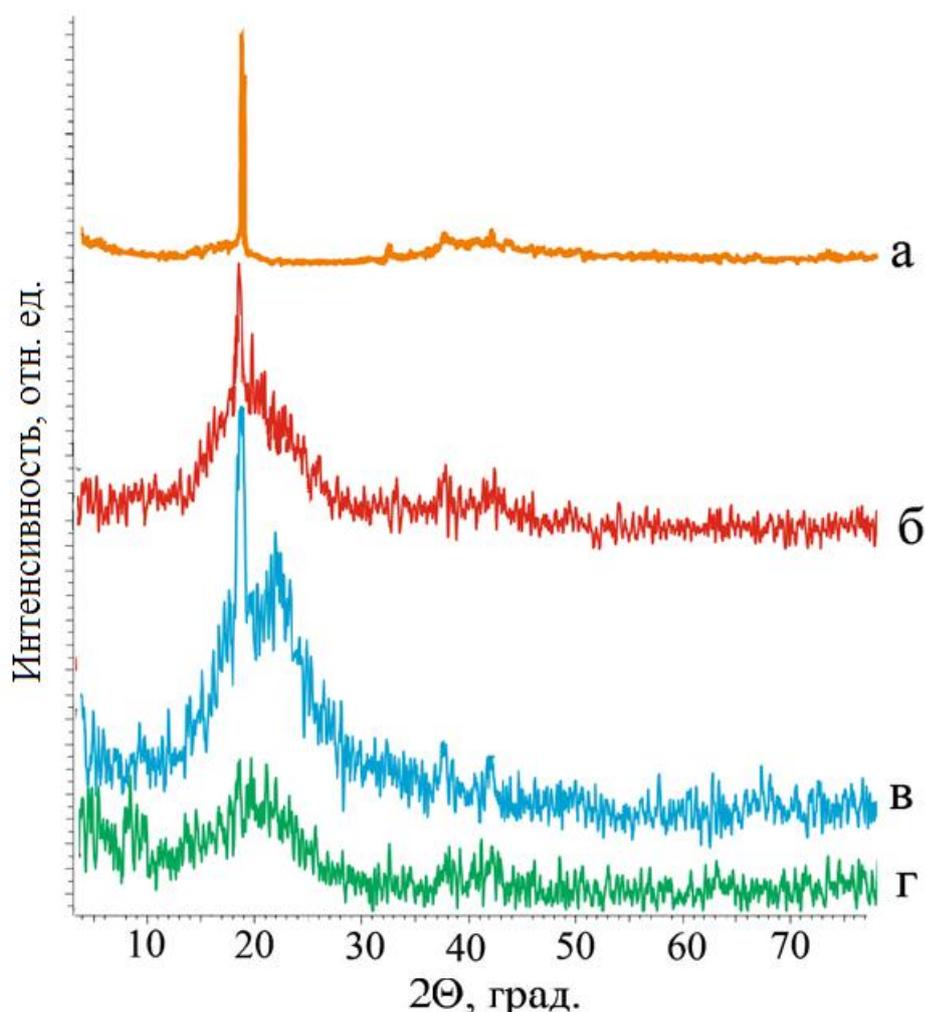


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы образцов ПТФЭ после обработки взрывным прессованием: а – исходный ПТФЭ, б – белая часть, в – центральная черная часть образца, г – темный слой на поверхности образца

На дифрактограмме черной центральной части образца (рисунок 3.5в) наблюдается новый рефлекс $2\Theta=22^\circ$. Дифрактограмма поверхностного темного слоя (рисунок 3.5г) не содержит интенсивной линии $2\Theta=18^\circ$, указывая на то, что эта часть образца не содержит кристаллической фазы, что можно объяснить

быстрым нагревом полимера у металлической поверхности и его более быстрым охлаждением (закалкой) по сравнению с остальной частью образца. Не исключено, что эта часть образца не содержит структурных образований, характерных для ПТФЭ.

Молекулярное строение образца ПТФЭ после ВП

Изучить влияние ВП на молекулярное строение фторполимера удалось с помощью спектроскопии КР. Как видно из рисунка 3.6, спектры КР исходного образца и светлой части образца ПТФЭ после обработки практически идентичны. Данный факт указывает на то, что взрывная обработка не нарушает молекулярного строения материала этой (светлой) части образца. Его основу составляют длинные, свернутые в спирали фторуглеродные $(-CF_2-)_n$ цепи, о чем свидетельствует наличие полос (295, 390, 738, 1225, 1300, 1386 cm^{-1}), характерных для КР спектра ПТФЭ (рисунок 3.6). Отличия в молекулярном составе данного образца от исходного ПТФЭ появляются только в его центральной темной части и темном слое на поверхности (рисунок 3.6в, г).

В спектрах КР обеих этих частей присутствуют полосы при 1350 и 1580 cm^{-1} , характерные для углеродных графитоподобных материалов [101]. В соответствии с этим темный цвет центрального и внешнего слоя после обработки, скорее всего, обусловлен частичным разрушением исходного полимера, образованием сажи и других углеродных образований. Причем этот процесс сильнее идет в наружном поверхностном слое, так как в спектре КР этого слоя (рисунок 3.6г) полосы, относящиеся к исходному ПТФЭ, практически не просматриваются, что согласуется с данными РФА. В спектре центральной черной части наблюдаются линии 1386 cm^{-1} и 738 cm^{-1} (рисунок 3.6), характерные для КР спектра ПТФЭ. Эти полосы, как известно [102], характеризуют C–F валентные колебания CF_2 групп. Следовательно, в центральном черном слое после взрывной обработки наряду с образованием сажи сохраняется исходный ПТФЭ.

Сохранение строения исходного ПТФЭ в отдельных частях образца подтверждается и данными РФЭС (таблица 2). В соответствии со сделанной интерпретацией линия 293 эВ обусловлена углеродом, входящим в состав двух групп: $-\text{CF}_3$ и $-\text{CF}_2$, линия 690 эВ – фтором перечисленных групп, а 285 эВ – связана с алифатическим углеродом.

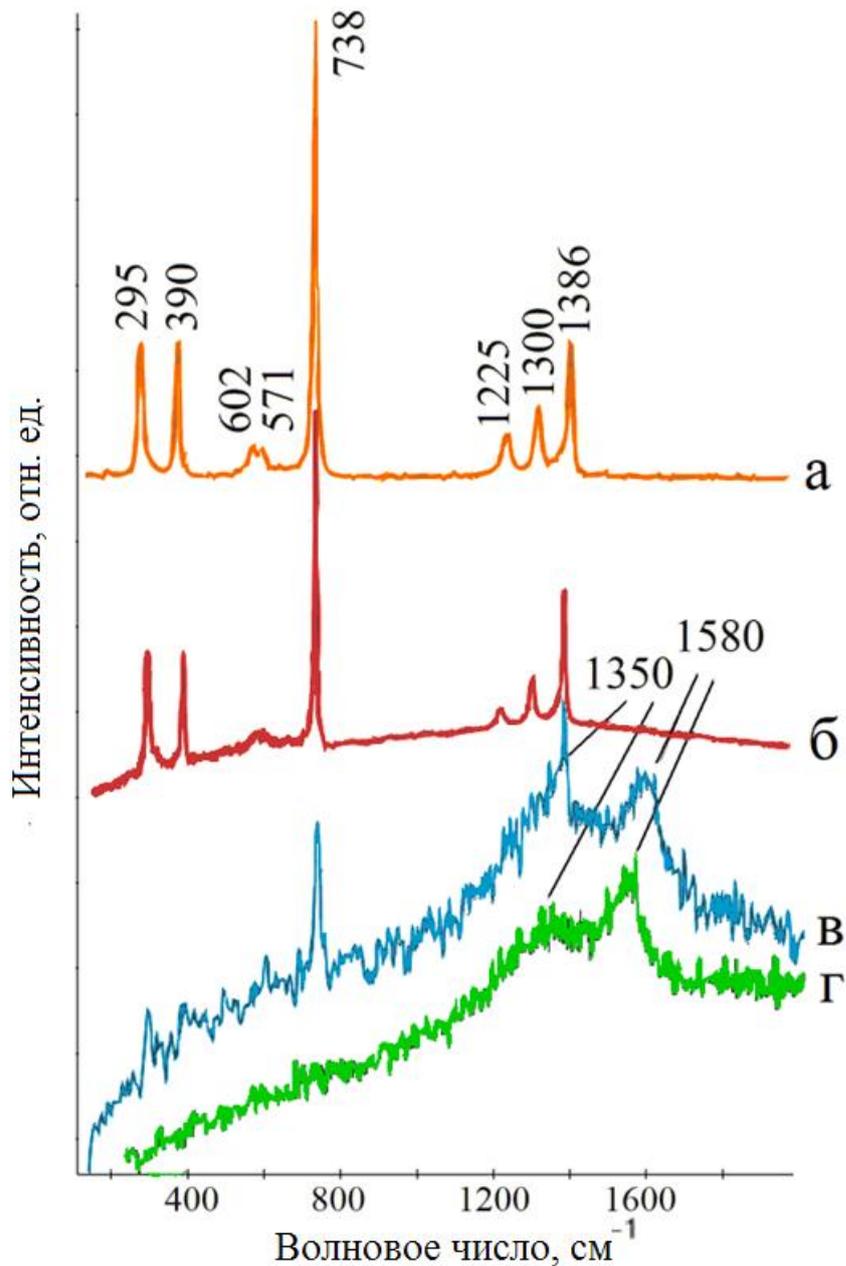


Рисунок 3.6 – Спектры КР исходного ПТФЭ (а) и образца, полученного его ВП с симметричным обжатием: б – белая часть, в – центральная черная часть, г – темный слой на поверхности

Данные РФЭС показывают наличие групп $-\text{CF}_3$ и $-\text{CF}_2$. Эти группы характерны для ПТФЭ, но они могут входить и в состав других фторуглеродных образований. Различие в величине отношения F/C указывает на разное количество звеньев $-\text{CF}_2$ и CF_3 в цепочках, из которых состоит материал каждого слоя.

Таблица 2 – Данные рентгеноэлектронной спектроскопии образца, полученного ВП ПТФЭ

ПТФЭ после ВП	F		O		C		F/C
	$E_{\text{св}}$, эВ	Содерж., ат. %	$E_{\text{св}}$, эВ	Содерж., , ат. %	$E_{\text{св}}$, эВ	Содерж., ат. %	
Темный слой на поверхности	690	55,9	532,4	3,4	292,6	21,9	2,55
					285	18,8	
Черная центральная часть	691,1	65,1	533,8	1,4	293,9	25,1	2,59
					285	8,4	
Светлая часть	690,1	52,5	532,3	3,4	292,7	19,3	2,72
					285	24,7	

Изменение количества CF_3 по отношению к звеньям CF_2 может происходить при укорачивании цепи или образовании разветвлений цепи (за счет боковых CF_3 групп). И в том и в другом случае это приводит к увеличению отношения атомов F к C. Наличие алифатического углерода может быть связано с частичным разрушением ПТФЭ в ходе эксперимента. Как видно из таблицы 2, для светлой части образца имеет место самое большое значение соотношения F/C = 2,72 (предположительно самые короткие или разветвленные цепи ПТФЭ) и самое большое количество алифатического углерода – 24,7 ат. %.

Термические свойства образца ПТФЭ после ВП

Изменения, происходящие в морфологии и строении образца ПТФЭ при ВП, отражаются и на его термических свойствах. Характерной особенностью термогравиметрической кривой исходного образца ПТФЭ является одностадийность и узкий интервал вариации потери массы: потеря массы начинается при 458 °С и заканчивается при 585°С (рисунок 3.7).

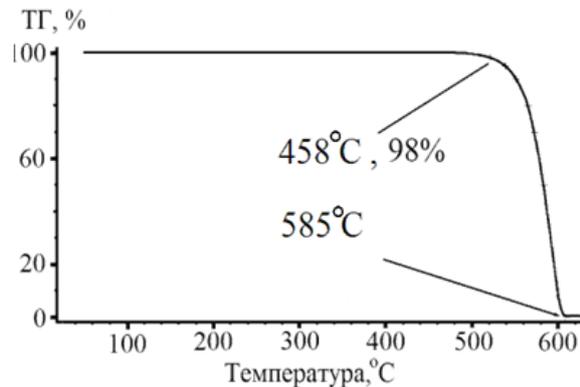


Рисунок 3.7 – Термогравиметрические характеристики исходного ПТФЭ

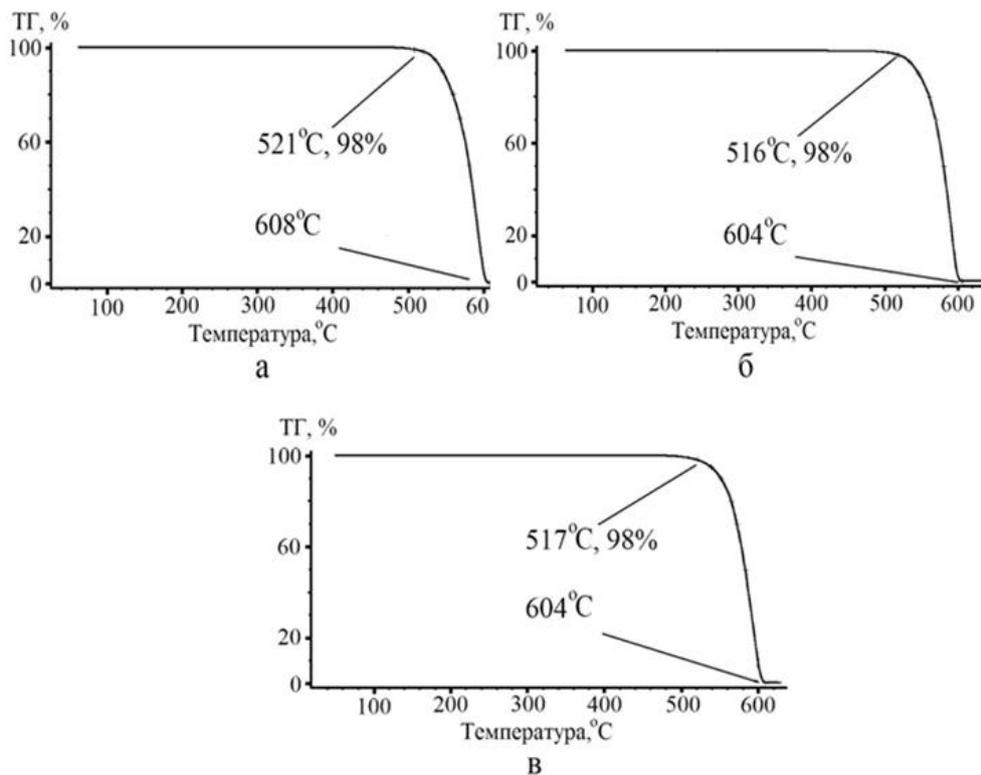


Рисунок 3.8 – Термогравиметрические характеристики образца ПТФЭ после ВП: а – белая часть, б – центральная черная часть, в – темный слой на поверхности

Белый слой начинает терять массу при 521 °С, процесс потери массы заканчивается при 608 °С (рисунок 3.8а), температура начала разложения увеличивается на 63 °С, конца разложения на 23 °С по сравнению с исходным ПТФЭ. Образец черного слоя начинает терять массу при температуре 516 °С и заканчивает при 604 °С (рисунок 3.8б). Фактически те же значения температур имеет серый слой на поверхности образца (рисунок 3.8в). Таким образом, хотя есть некоторая разница в температурных свойствах черного и светлого слоя, увеличение термостойкости происходит во всех частях образца.

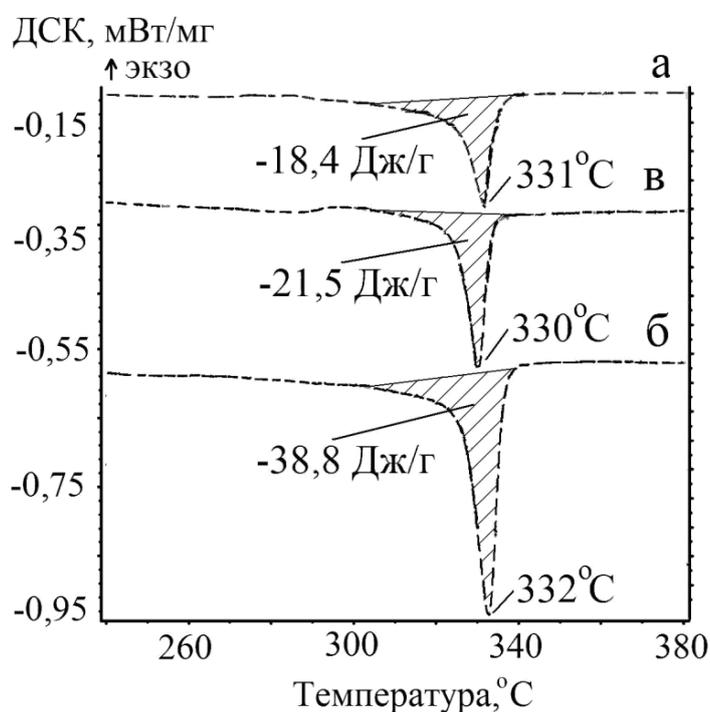


Рисунок 3.9 – Данные дифференциальной сканирующей калориметрии образца ПТФЭ после ВП: а – белая часть, б – центральная черная часть, в – темный слой на поверхности

Плавление ПТФЭ происходит при температуре 327 °С [7]. После ВП температура плавления увеличивается (рисунок 3.9). Для разных частей образца значение температуры плавления отличается незначительно, но величины тепловых эффектов плавления показывают более существенные различия. Как видно из рисунка 3.9, наибольшей величиной эндоэффекта характеризуется темная центральная часть образца -38,8 Дж/г, и наименьшей – светлая часть

образца -18,4 Дж/г. Величину и температуру эндоэффекта обычно связывают с кристалличностью образца, что в данном случае свидетельствует в пользу увеличения кристалличности ПТФЭ после взрывной обработки. ПТФЭ после обработки расслаивается на фракции разного состава (белая и черная части), и эти фракции отличаются друг от друга термическим поведением. Белая часть образца близка по термическим характеристикам к исходному ПТФЭ. По-видимому, эта часть образца подвергается при ВП наименьшему давлению. Об этом свидетельствует сохранение молекулярного строения и фазового состава полимера. Центральная черная часть, как показано выше, обогащена углеродными образованиями, вплоть до сажи, этот эффект вызван тем, что в центре реализовывались высокие давление и температура. Интересно, что, судя по величине эндоэффекта, центральная черная часть характеризуется самой высокой степенью кристалличности. Однако, увеличение эндоэффекта может быть обусловлено появлением как лучше кристаллизующихся менее коротких цепей ПТФЭ, так и его взаимодействием с выделившимся углеродом и образованием композита с более сильным межмолекулярным взаимодействием. Возможно, именно этому образованию соответствует дополнительный рефлекс на дифрактограмме темной средней части обработанного ПТФЭ (рисунок 3.6).

3.2 Исследование влияния взрывного прессования на строение и термические свойства ультрадисперсного политетрафторэтилена

Как показано в главе 1, модифицированные формы ПТФЭ отличаются характеристиками от исходного продукта. Одной из таких форм, работающих как самостоятельный и перспективный фторуглеродный материал, является УПТФЭ марки «ФОРУМ». В настоящем разделе представлены результаты исследования УПТФЭ, подвергнутого центрально-симметричному взрывному обжатию, описанному в главе 2. Анализировали изменения термических, спектроскопических свойств, морфологии, молекулярного и субмолекулярного строения.

Особенности этой модифицированной формы ПТФЭ описаны в главе 1 (литературный обзор). Исследования комплексом физико-химических методов выявили, что порошок имеет сложное морфологическое строение, в нем обнаружено присутствие фракций с разной молекулярной массой, отличающихся характеристиками [103] и возможностями практического приложения [42, 103-104]. Другой особенностью УПТФЭ является его чувствительность к механическим воздействиям [105]: при прессовании порошка или механическом ударном воздействии происходит возрастание дефектности УПТФЭ на молекулярном уровне. Это проявляется в генерации парамагнитных радикалов и появлении разветвлений в полимерной цепи за счет образований боковых трифторметильных групп [105, 106]. Отмеченные факторы делают заманчивым применение для обработки УПТФЭ марки ФОРУМ метода взрывного прессования, который широко используется для получения композитных материалов на основе фторполимеров [2], в частности, следует ожидать изменение строения и свойств продукта.

После взрывной обработки образец УПТФЭ представляет собой двухслойное твердое образование: светлый спрессованный порошок, покрытый тонким темным слоем. Это обусловлено тем, что при соударении частиц порошка при ВП происходит их интенсивная деформация, трение и разогрев поверхности в месте соприкосновения с ампулой (более 500 °С). Светлая часть и темная часть (слой) анализировались отдельно.

Морфология образца УПТФЭ после ВП

Изучение морфологии исходного порошка УПТФЭ проводилось неоднократно [1, 107]. Порошок составлен из частиц близких по форме к сфере. Средний диаметр частиц ~1 мкм, минимальный диаметр – 100 нм, максимальный – 3 мкм (рисунок 3.10). После взрывной обработки морфология образца, как видно из рисунка 3.11, существенно меняется. Светлая часть образца имеет вид плотной массы слипшихся в блоки частиц (рисунок 3.11).

При большем увеличении просматривается слоистое строение частиц (рисунок 3.11). Можно полагать, что блоки составлены как из отдельных, так и слипшихся в агломераты частиц УПТФЭ, исходных сферических частиц не наблюдается, они, вероятно, были деформированы взрывной волной.

Согласно данным энергодисперсионного анализа порошок (светлая часть) состоит из углерода (34,5 ат.%) и фтора (65,5 ат.%).

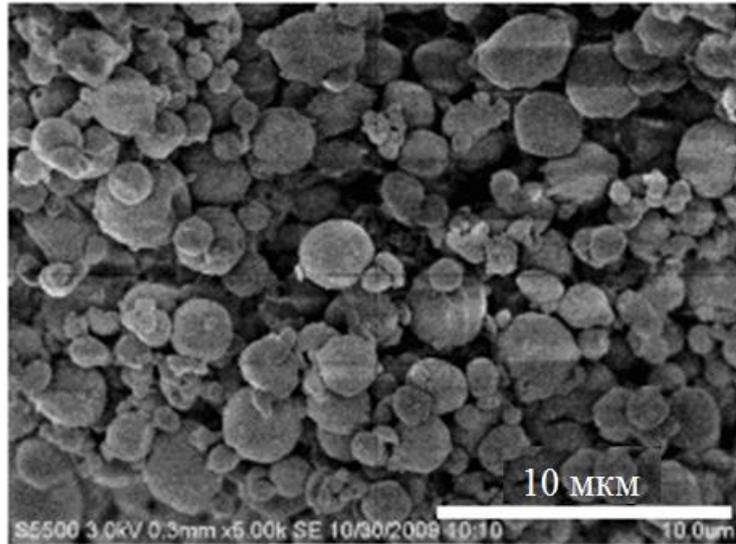


Рисунок 3.10 – СЭМ изображение исходного порошка УПТФЭ

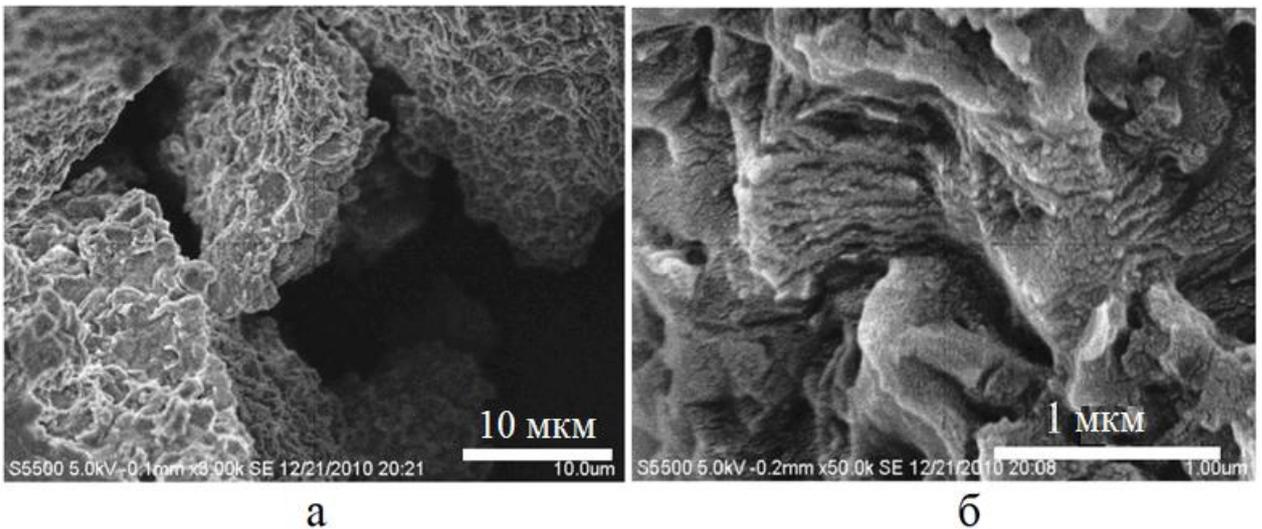


Рисунок 3.11 – СЭМ изображения УПТФЭ после взрывной обработки светлой части образца: а – увеличение 8000х, б – увеличение 50000х

Темная часть образца (слой на поверхности) состоит из слипшихся частиц сплюсненной формы, которые, скорее всего, образовались при деформации

частиц УПТФЭ (рисунок 3.12б). Помимо этого даже при небольших увеличениях просматриваются фибриллярные структуры диаметром 50-200 нм и длиной 5-10 мкм. Наблюдаемая конфигурация напоминает крейзинговые структуры, включающие области сплошных полимеров, соединенных волокнами [108]. В исходном порошке УПТФЭ волокнистые образования не наблюдались (рисунок 3.10). Отсутствуют они и в светлой части образца (рисунок 3.11).

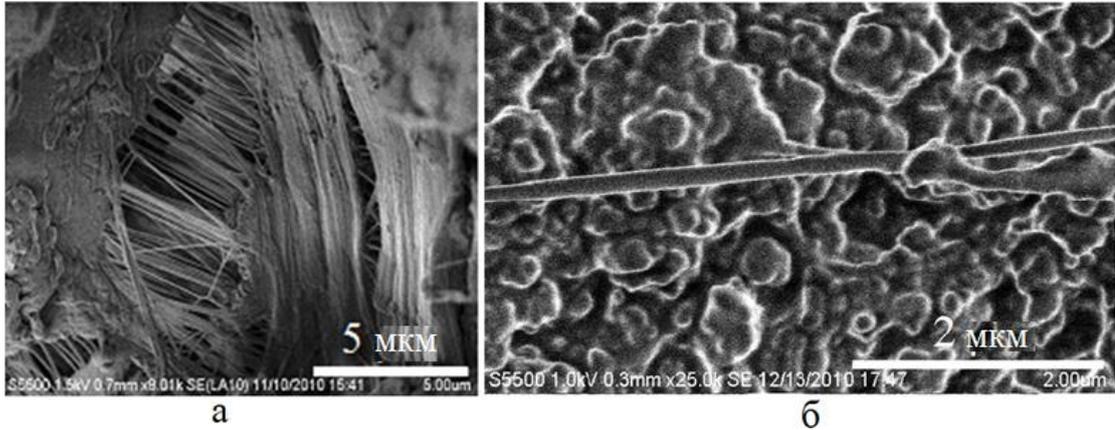


Рисунок 3.12 – СЭМ изображения УПТФЭ после взрывной обработки темной части образца: а – увеличение 9000х, б – увеличение 25000х

Энергодисперсионный анализ показал, что в состав нитеобразных структур входят железо, углерод, кислород, фтор (таблица 3). Появление железа в составе нитей, выявленных в поверхностном слое (почти 6 %), связано с попаданием на образец частиц металлической ампулы.

Таблица 3 – Содержание элементов в нитеобразных структурах образца УПТФЭ после взрывной обработки (по данным микросондового энергодисперсионного анализа)

Элемент	мас. %	ат. %
C	48,5±1,4	66,1±2
O	5,4±0,6	5,6±0,6
F	26±1,2	22,4±1,1
Fe	20±4,7	5,9±1,4

Строение образца УПТФЭ после ВП

Молекулярное строение исходного материала УПТФЭ ранее изучено спектроскопическими методами [34]. Сделанные на основании этих исследований выводы были подтверждены квантово-химическими расчетами [11]. На рисунке 3.13 представлены ИК-спектры материала УПТФЭ (исходного продукта), светлой и темной части образца, подвергнутого взрывной обработке.

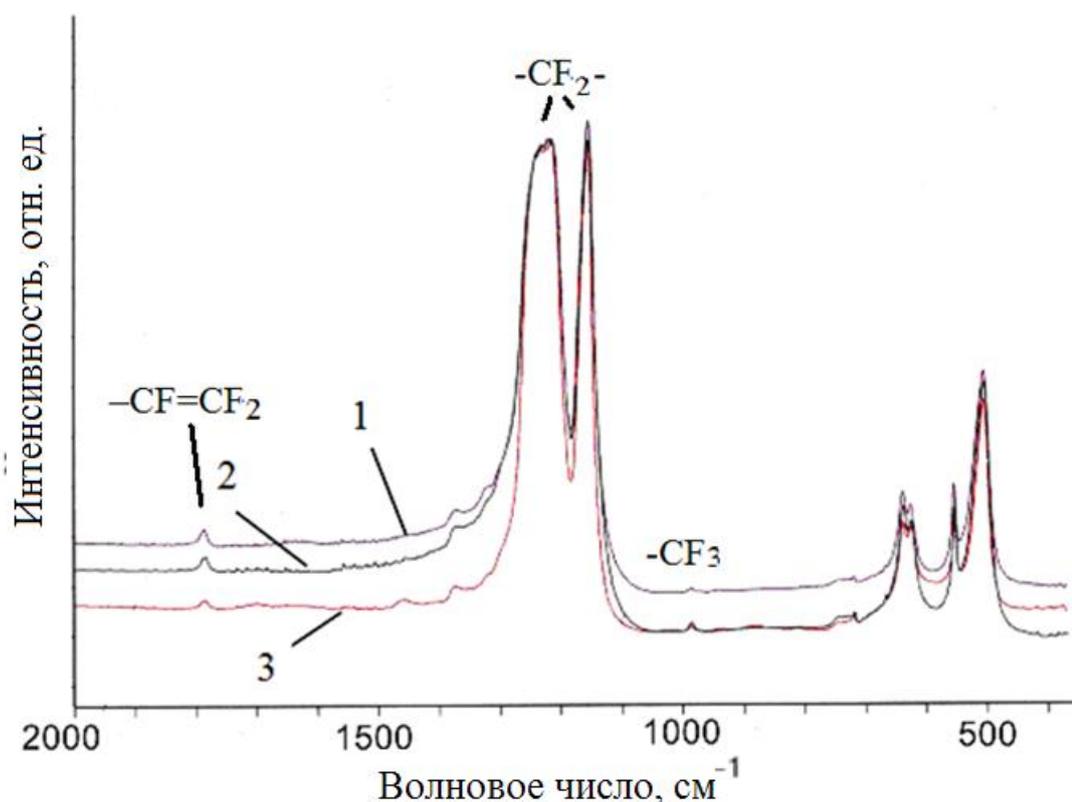


Рисунок 3.13 – ИК-спектры поглощения УПТФЭ до и после взрывной обработки: 1 – исходный УПТФЭ, 2 – светлая часть УПТФЭ после взрывной обработки, 3 – темная часть УПТФЭ после взрывной обработки

Как видно из рисунка 3.13, ИК-спектры исходного образца и светлой части образца после обработки очень схожи между собой. Данный факт указывает на то, что взрывная обработка, в целом, не нарушает молекулярного строения материала. Его основу составляют фторуглеродные $(-CF_2-)_n$ цепи, замыкаемые $-CF=CF_2$ группами, и имеющие CF_3 боковые ответвления. Об этом

свидетельствует наличие в ИК-спектрах полос при 1256, 1154 (CF_2), 1786 ($-\text{CF}=\text{CF}_2$) и 986 см^{-1} (боковая $-\text{CF}_3$ группа [34, 109]). По соотношению интенсивностей полос, характеризующих колебания основных фрагментов цепи ($-\text{CF}_2-$) и концевых групп, можно сделать определенные качественные заключения об изменении длины макромолекулярных цепей полимера. Для белой части образца УПТФЭ соотношение интенсивностей полос I_{1154}/I_{1786} , ($-\text{CF}_2-$)/($-\text{CF}=\text{CF}_2$) в ИК-спектре равно 32. Соответствующая характеристика в ИК-спектре исходного образца УПТФЭ составляет 27. Это можно связать с уменьшением интенсивности полосы при 1786 см^{-1} , обусловленной уменьшением числа концевых групп после обработки взрывным прессованием. Причинами изменения может быть уменьшение доли низкомолекулярных фракций в составе полимера (например, за счет их полимеризации) или замещения олефиновых $-\text{CF}=\text{CF}_2$ групп трифторметильными. Однако данные ЯМР ^{19}F (рисунок 3.14) указывают на уменьшение числа концевых $-\text{CF}_3$ групп, поэтому механизм замещения маловероятен.

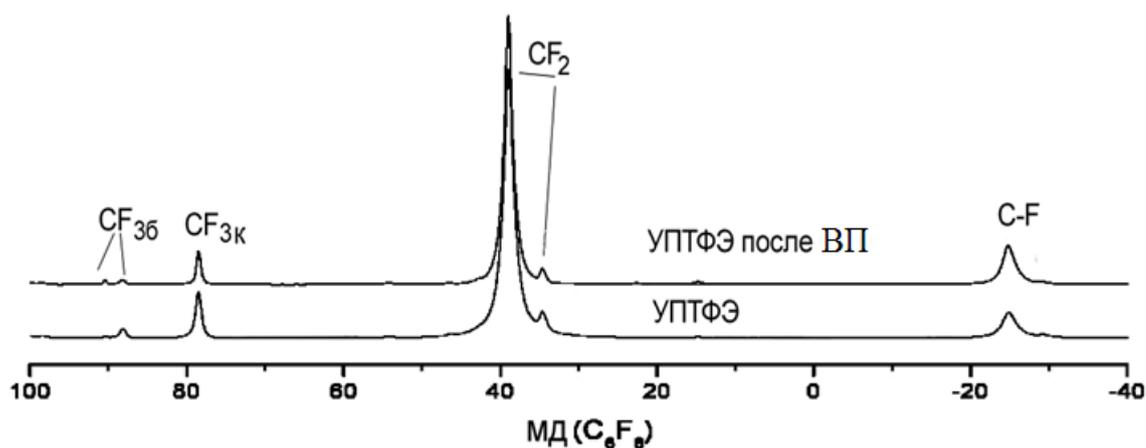


Рисунок 3.14 – Спектры ЯМР ^{19}F исходного образца УПТФЭ и образца УПТФЭ после ВП

В то же время, анализ соотношения I_{1154}/I_{986} , ($-\text{CF}_2-$)/($-\text{CF}_3$) в ИК-спектрах (рисунок 3.13) указывает на то, что интенсивность полосы при 986 см^{-1} возрастает в ИК-спектре обработанного образца почти вдвое (113 – исходный, 58 –

обработанный). Поскольку полоса при 986 см^{-1} характеризует колебания боковых $-\text{CF}_3$ групп [1, 34], можно заключить, что дефектность материала за счет увеличения числа боковых трифторметильных групп в структуре полимера возрастает после взрывной обработки. Заметим, что интенсивность сигнала атомов фтора в $-\text{CF}$ группах в спектрах ЯМР ^{19}F также возрастает после обработки (рисунок 3.14).

Для темной части образца выявлены те же эффекты. Помимо этого в ИК-спектре темного слоя наблюдаются слабые дополнительные полосы при 1457 , 1709 и 881 см^{-1} , что может быть связано с появлением окисленных форм углерода и сажи, последняя полоса объясняет темный цвет этой части образца [10, 109].

В низкочастотной области спектров (ниже 800 см^{-1}) ИК-спектры исходного образца и светлой части образца, обработанного взрывом, идентичны. Как известно, эта часть спектра дает информацию о надмолекулярной структуре полимера [10]. В частности, широкие бесструктурные полосы в области $700\text{-}800\text{ см}^{-1}$ характеризуют аморфность полимера, полоса 638 см^{-1} связана с наличием в цепи регулярной спирали. Полоса при 625 см^{-1} обычно относится к дефектной структуре, обусловленной взаимным переходом между лево- и правовращающимися спиралями макромолекул политетрафторэтилена. Отличия ИК-спектра темной части образца просматриваются только в области 800 см^{-1} . Изменения формы полосы в области $800\text{-}700\text{ см}^{-1}$ указывают на некоторые изменения характера аморфности образующегося слоя, что может быть связано с появлением окисленного углерода в образце.

Анализ дифрактограмм образца УПТФЭ до и после взрывной обработки (рисунок 3.15) показывает, что, в целом, в образце остается кристаллическая фаза. На это указывает сохранение интенсивной линии $2\Theta=18^\circ$, наблюдаемой на дифрактограммах кристаллических образцов ПТФЭ. Как известно, УПТФЭ также кристаллический (по данным [1, 33] на 90%). Дифрактограммы обработанного образца (светлой и темной части) отличаются и друг от друга, и от исходного образца.

Дифрактограмма светлой части характеризуется наличием заметного по интенсивности гало в области $2\Theta=20-30^\circ$, которое не наблюдается у исходного УПТФЭ, но обнаруживается как в рентгенограммах образцов ПТФЭ, полученных лазерной обработкой полимера [62], так и после разложения ПТФЭ в плазме электрического разряда [99].

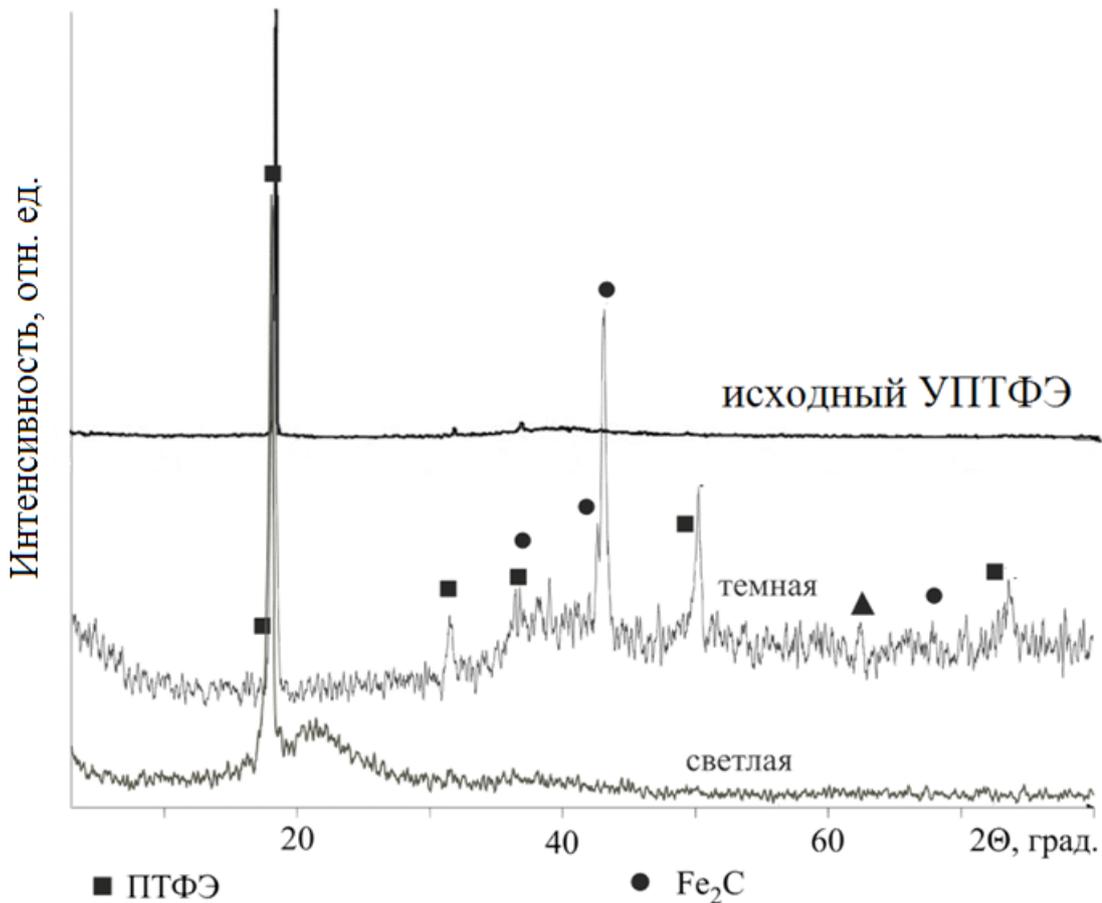


Рисунок 3.15 – Дифрактограммы образца УПТФЭ до и после взрывной обработки

Дифрактограмма исходного образца УПТФЭ характеризуется наличием заметного диффузного гало в области $2\Theta=30-50^\circ$, его интенсивность менее заметна на рентгенограмме светлой части обработанного образца, но все-таки присутствует. Другой особенностью светлого образца является слабое проявление кристаллических рефлексов при значениях углов больше 30° , которые наблюдаются в исходном образце [33]. Резкое отличие интенсивности кристаллических рефлексов для значений угла 18° отображает существенную

текстуру образца. Скорее всего, светлая часть обработанного образца имеет трехфазную структуру, в которой помимо текстурированной кристаллической фазы ПТФЭ присутствуют две аморфные фракции, первая обусловлена межслоевым рассеянием (гало в области $2\theta^\circ$), вторая, соответствующая гало в области $30-50^\circ$, отображает наличие фракции, отличной по строению от цепочечных компоновок [15]. Доля последней при взрывной обработке уменьшается в сравнении с исходным образцом.

Дифрактограмма темного слоя, образующегося на поверхности образца УПТФЭ после обработки, характеризуется присутствием дополнительных рефлексов кристаллических фаз, которые, согласно РФА, соответствуют карбиду железа. Гало в области $2\theta=30-50^\circ$ становится более интенсивным, в то время как в области $2\theta=20-30^\circ$ исчезает. Следует отметить и большую заметность кристаллических рефлексов от ПТФЭ при значениях углов более 30° , что можно связать с уменьшением структурирования кристаллической фазы в темном образце обработанного УПТФЭ.

Термические свойства образца УПТФЭ после ВП

Изменения, возникающие при взрывной обработке в морфологии и фазовом составе, должны отразиться и на термических свойствах образца. Как известно, потеря массы в образце УПТФЭ начинается при температуре 50°C [110], что связано с наличием в образце низкомолекулярной парафиноподобной фракции, сублимирующей при столь низкой температуре. На кривой ДСК УПТФЭ (рисунок 3.16) наблюдаются эндоэффекты при 83°C и 215°C , которые отображают плавление низкомолекулярной парафиноподобной и фторполимерной фракции [110].

В обработанном образце потеря массы наблюдается выше 120°C (рисунок 3.16), что отображает исчезновение низкомолекулярной фракции после взрывной обработки УПТФЭ. Можно выделить два этапа разложения: $120 - 324^\circ\text{C}$ и $324 - 531^\circ\text{C}$.

Наличие нескольких этапов разложения в исходном образце УПТФЭ объясняется присутствием в материале различных фракций, отличающихся молекулярной массой и супрамолекулярным строением, температурой плавления и сублимации. Факт потери массы исходного УПТФЭ, начинающейся при более низкой температуре, чем того же образца после обработки, а также изменение температур окончания процесса свидетельствуют об изменении фракционного состава обработанного материала. Возможно, под давлением происходит увеличение содержания средномолекулярных фракций за счет уменьшения низко- и высокомолекулярных.

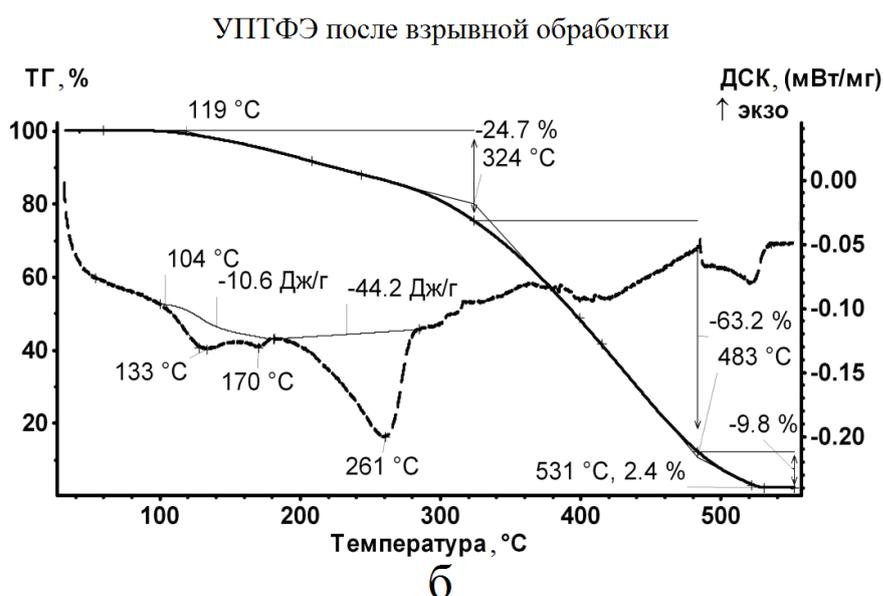
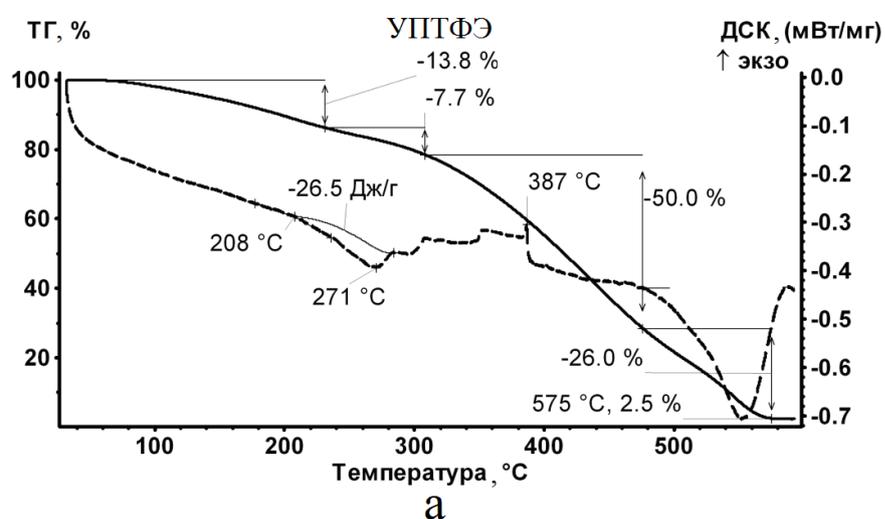


Рисунок 3.16 – Данные термогравиметрии (ТГ) и ДСК анализа образцов УПТФЭ до (а) и после (б) взрывной обработки

Изменения наблюдаются и при изучении термических свойств образцов. В обработанном образце появляются эндоэффекты с максимумами при 133 и 170 °С и суммарным тепловым эффектом плавления $-10,6$ Дж/г, не наблюдавшиеся в исходном УПТФЭ. Это еще раз подтверждает, что при взрывной обработке происходит частичное уменьшение низкомолекулярной фракции. Возможно, это происходит за счет полимеризационных процессов. При дальнейшем нагреве обработанного образца наблюдается эндоэффект с максимумом температуры 261 °С и теплотой плавления $-44,2$ Дж/г, в то время как в исходном образце УПТФЭ максимум температуры эндоэффекта 271 °С, а его величина $-26,5$ Дж/г. Таким образом, степень кристалличности среднемолекулярной фракции увеличилась почти в два раза. Заметим, что к такому же выводу мы пришли и при изучении плавления и, соответственно, кристалличности материала ПТФЭ, но разница между термическим поведением ПТФЭ и УПТФЭ связана с принципиальным отличием этих материалов. Есть и определенное сходство. Важным результатом является появление темного слоя на поверхностях ПТФЭ и УПТФЭ, соприкасающихся с металлической пластиной, которая имеет иную морфологию и фазовый состав и содержит частицы железа. Области сплюснутых частиц, соединенных волокнами, которые обнаружены в темном слое, напоминают крейзинговые структуры. В эти структуры, помимо ПТФЭ, входят соединения железа. С одной стороны этот результат указывает на частичное проникновение атомов железа из стальной ампулы в процессе прессования, с другой стороны указывает путь получения нового композитного материала. Полученный результат показывает возможность образования металлополимерного композита путем ВП не только на основе ПТФЭ, но и при использовании его модифицированных форм, полученных иным путем. Например, «ФЛУРАЛИТА» или «ГРИФТЕКСА».

В молекулярном отношении радикальных изменений в ПТФЭ и УПТФЭ при обработке не происходит. Особенно это важно для модифицированных форм, в частности, УПТФЭ сохраняет свои особенности, т.е., остается

низкомолекулярной фракцией ПТФЭ, которая, в свою очередь, состоит из фракций с различным молекулярным весом, хотя следует учитывать, что под давлением происходит увеличение содержания среднемолекулярных фракций УПТФЭ за счет уменьшения низко- и высокомолекулярных. При этом, несмотря на то, что после обработки появляется новый тип разупорядочения, кристалличность материала, так же как и в ПТФЭ, в целом увеличивается.

3.3 Особенности строения медь- и никельфторполимерных композитов, полученных методом взрывного прессования

Как показано выше (раздел 3.1 и 3.2), при взрывной обработке ПТФЭ и УПТФЭ помимо изменения целого ряда характеристик объектов в составе образцов обнаружено появление на поверхности темного слоя, который содержит частицы металла. Данный факт был объяснен проникновением в материал металлических частиц, которые появляются в процессе взрыва вследствие частичного разрушения стальной ампулы, в которую помещается образец. Этот результат, который на первый взгляд можно отнести к недостаткам метода (частичное разрушение ампулы), с другой стороны является важным, поскольку показывает возможность получения металлфторполимерного композита путем ВП смеси фторполимера с металлом. Коллективом ВолгГТУ путем взрывного прессования впервые получены образцы из смесей 30%ПТФЭ70%Cu и 30%ПТФЭ70%Ni. Физико-химические характеристики данных материалов ранее не изучали. В данном разделе представлены результаты исследования двух полученных композитов. Основное внимание уделено выяснению морфологии, молекулярного строения, фазового состава и термических свойств. Для сравнения проведено исследование образца, состоящего из смеси меди с ПТФЭ, но полученного методом статического прессования.

Образцы были получены взрывной обработкой смеси двух порошков: 30 об.% ПТФЭ и 70 об.% Cu, 30 об.% ПТФЭ и 70 об.% Ni. Визуально композиты

представляют собой монолитные металлические бруски темно-оранжевого и серого цвета, соответственно.

3.3.1 Строение образца 30%ПТФЭ70%Cu

Морфология образца 30%ПТФЭ70%Cu

В ходе проведенного исследования морфологии и элементного состава образца 30%ПТФЭ70%Cu на СЭМ были выявлены два типа областей, обозначенных на рисунке 3.17 как 1 и 2. Данные проведенного элементного анализа этих областей в сравнении с исходным ПТФЭ представлены в таблице 4. Согласно полученным данным область 1 представляет собой металлическую часть, загрязненную углеродом, а область 2 составлена из фторполимерных образований.

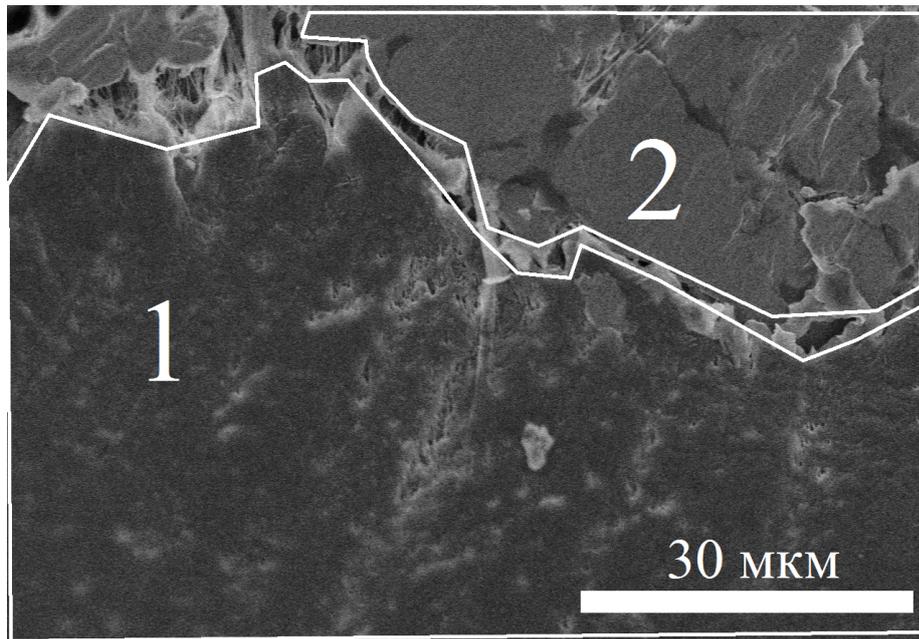


Рисунок 3.17 – СЭМ микрофотография образца 30%ПТФЭ70%Cu

Так как исходным фторуглеродным материалом был ПТФЭ, ожидалось, что область 2 будет состоять из частиц ПТФЭ. Тем более что, как было выявлено в работе [111], обработка ПТФЭ взрывным прессованием не меняет в существенной степени состав этого материала. Уже отмечалось, что структурной единицей

ПТФЭ является линейная макромолекула – полимерная цепь $-(C_2F_4)_n-$, и, соответственно, соотношение углерода к фтору равно $\frac{1}{2}$. Однако в области 2 соотношение C/F почти $\frac{1}{3}$. Такое увеличение количества атомов фтора в области 2, возможно, происходит за счет, по крайней мере, частичной деструкции ПТФЭ под действием взрывной обработки. Часть освободившегося углерода остается в виде сажи, переходя в область 1. Освободившийся фтор образует $-CF_3$ группировки, концевые или боковые. И то, и другое характерно для ПТФЭ при его деструкции [44].

Таблица 4 – Элементный состав образца 30%ПТФЭ70%Cu и ПТФЭ

Образец	Содержание элементов, ат. %				
	C	F	O	Cu	F/C
ПТФЭ исходный	33,2	66,8	-	-	2
30%ПТФЭ70%Cu (1)	24,78	-	-	75,22	-
30%ПТФЭ70%Cu (2)	25,57	74,43	-	-	3
30%ПТФЭ70%Cu, фибрилла в точке (a) на рисунке 3.18	27,31	43,53	8,25	20,91	1,6

В области перехода между этими монолитными областями (1 и 2), согласно данным СЭМ, просматривается область, составленная из фибриллярных структур, длиной 1-5 мкм и толщиной 40-150 нм (рисунок 3.18).

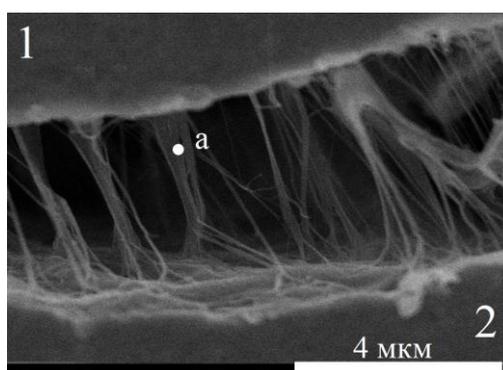


Рисунок 3.18 – СЭМ микрофотография образца 30%ПТФЭ 70%Cu

Фибриллярные структуры наблюдались и в исходном ПТФЭ, но рассеянными по всему объёму [19]. Скопления наночибрилл диаметром 50-200 нм и длиной 5-10 мкм видны в поверхностном слое УПТФЭ после взрывной обработки даже при небольшом увеличении [112]. Рыхлые фибриллярные структуры длиной около 1 мкм наблюдались и в обработанном ВП ПТФЭ [111], причем в поверхностном слое фибриллы имеют большую длину 10-20 мкм. Заметим, что в случае и ПТФЭ, и УПТФЭ поверхностный слой после взрывной обработки содержал частицы металла. Энергодисперсионный анализ образца 30%ПТФЭ70%Cu показал, что в состав переходной области входят медь, углерод, кислород и фтор (таблица 4). Можно предположить, что во всех трех случаях (ПТФЭ, УПТФЭ, 30%ПТФЭ70%Cu) фибриллярные структуры, которые содержатся в исходном ПТФЭ, под действием давления и взаимодействия с частицами металла разделяются между собой и вытягиваются из ПТФЭ. Следует обратить внимание, что во всех случаях это обогащенный углеродом материал.

Морфология образца 30%ПТФЭ70%Cu

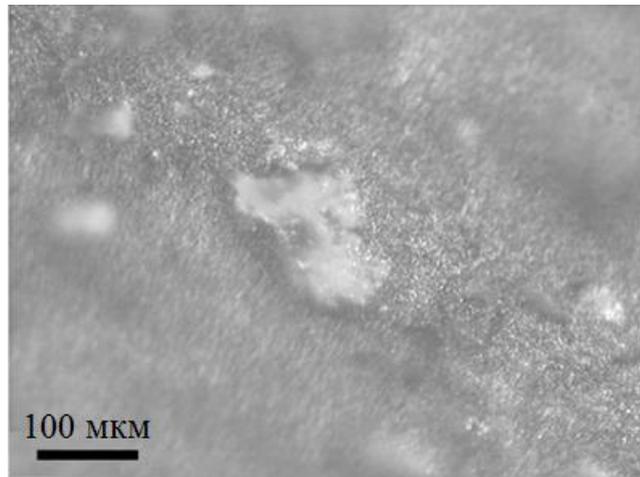


Рисунок 3.19 – Микрофотография образца 30%ПТФЭ70%Cu, полученная с помощью конфокального Raman микроскопа

При изучении композита 30%ПТФЭ70%Cu с помощью Raman микроскопа было обнаружено, что образец имеет неоднородную структуру. Он составлен из

монолитной массы с вкраплениями частиц размером от 50 нм до 200 нм (рисунок 3.19). Спектры КР, полученные в центре монолитной массы и вкрапленных частиц, различаются между собой (рисунок 3.20). Спектр КР, снятый для вещества вкрапленной частицы, практически идентичен спектру исходного ПТФЭ. Это указывает, во-первых, на то, что эти частицы составлены из молекул ПТФЭ, во-вторых, что, несмотря на обработку, молекулярная структура ПТФЭ в целом не изменяется. В спектре КР присутствуют все полосы, характерные для исходного ПТФЭ: 1386 и 1305 см^{-1} – валентные колебания (C–F) в группировках CF_2 ; 1222 см^{-1} – валентные C–C; 738 см^{-1} – деформационные колебания CF_2 ; 571 , 387 см^{-1} , 295 см^{-1} , 203 см^{-1} – внеплоскостные колебания CF_2 [102]. Небольшое отличие в соотношении интенсивностей полос при 387 см^{-1} и 295 см^{-1} , возможно, связано с изменением под давлением упаковки цепей, составляющих структуру ПТФЭ.

Спектр КР монолитной части образца кардинально отличается от спектра частицы. В нем отсутствуют полосы, характерные для спектра ПТФЭ, при общем подъеме фона спектра просматриваются очень слабые полосы при 148 см^{-1} , 221 см^{-1} и более заметная полоса при 1585 см^{-1} .

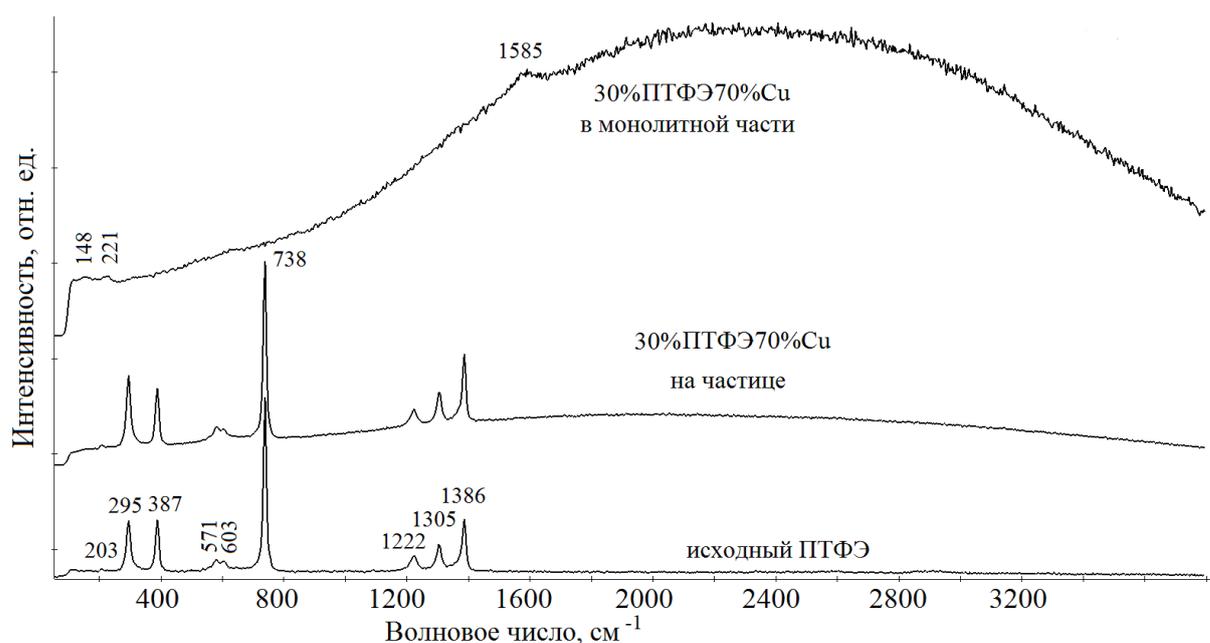


Рисунок 3.20 – Спектры КР образца 30%ПТФЭ70% Cu и исходного ПТФЭ

Последняя линия (1585 см^{-1}) обсуждалась в работе [112] и связывалась с образованием графитоподобных структур в результате частичного разложения исходного ПТФЭ. Причины подъема фона не ясны. Возможно, эффект связан с сильным рассеянием на частицах меди и разогревом данной области образца под действием лазерного луча. С подобной ситуацией мы сталкивались неоднократно при изучении методом КР спектров образцов, в состав которых входит медь. Слабые полосы при 148 см^{-1} , 221 см^{-1} характерны для КР спектров Cu_2O [113], поэтому появление в обсуждаемом спектре таких полос можно объяснить частичным окислением меди (в малых количествах), входящей в состав образца.

Выводы, сделанные на основании данных, полученных методом КР спектроскопии, полностью согласуются с результатами РФА образца 30%ПТФЭ70%Cu (рисунок 3.21). На рентгенограммах данного образца присутствует сильный рефлекс, относящийся к меди, и слабые рефлексы, характерные для ПТФЭ и Cu_2O . Соотношение интенсивностей рефлексов не дает оснований судить о количественном составе названных образований, поскольку медь формирует сплошные монокристаллические области, а ПТФЭ, возможно, и окисленная медь, входят в состав частиц нанометровой размерности.

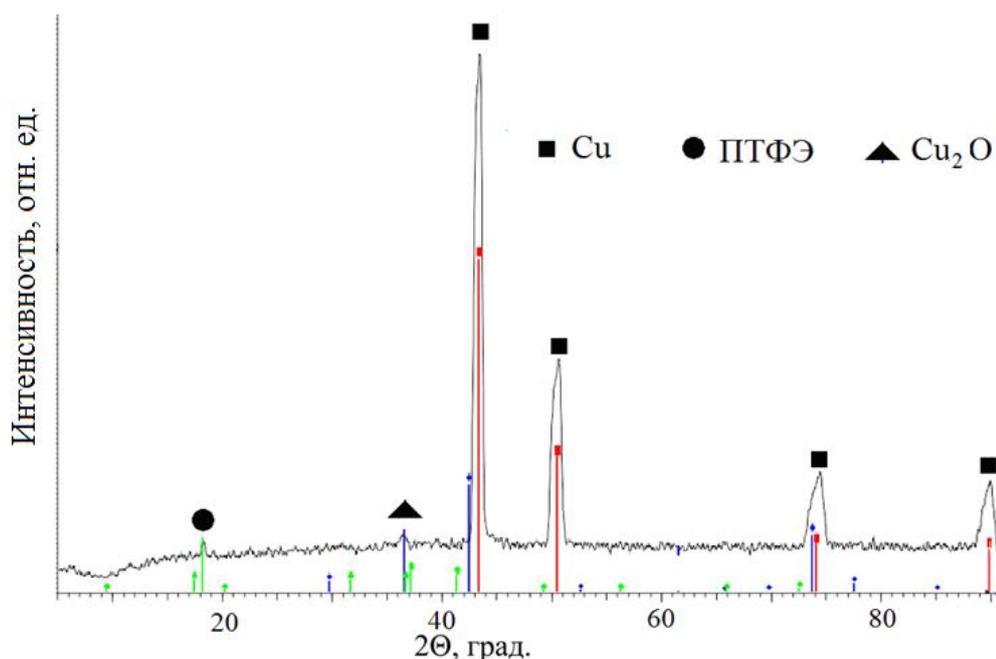


Рисунок 3.21 – Рентгенограммы 30%ПТФЭ70%Cu

Термические свойства образца 30%ПТФЭ70%Cu

Данные исследования методом ДСК образца 30%ПТФЭ70%Cu (рисунок 3.22) показывают присутствие двух особенностей на ДСК кривой. Один интенсивный пик почти идентичен пику, наблюдаемому на ДСК кривой исходного (кристаллического ПТФЭ), и, согласно [1], соответствует плавлению ПТФЭ. Совсем небольшое увеличение температуры плавления после ВП (3°) указывает на возрастание кристалличности полимера, хотя и очень незначительное. Вторая особенность, которая просматривается в виде малоинтенсивного пика при 317°С, может быть также связана с плавлением, но той части фторуглеродного материала, которая образуется при частичной деструкции ПТФЭ в процессе обработки ВП. Короткие цепи и дефектные структуры ПТФЭ характеризуются более низкими температурами плавления [44]. Возможное появление таких образований показано выше данными энергодисперсионного анализа.

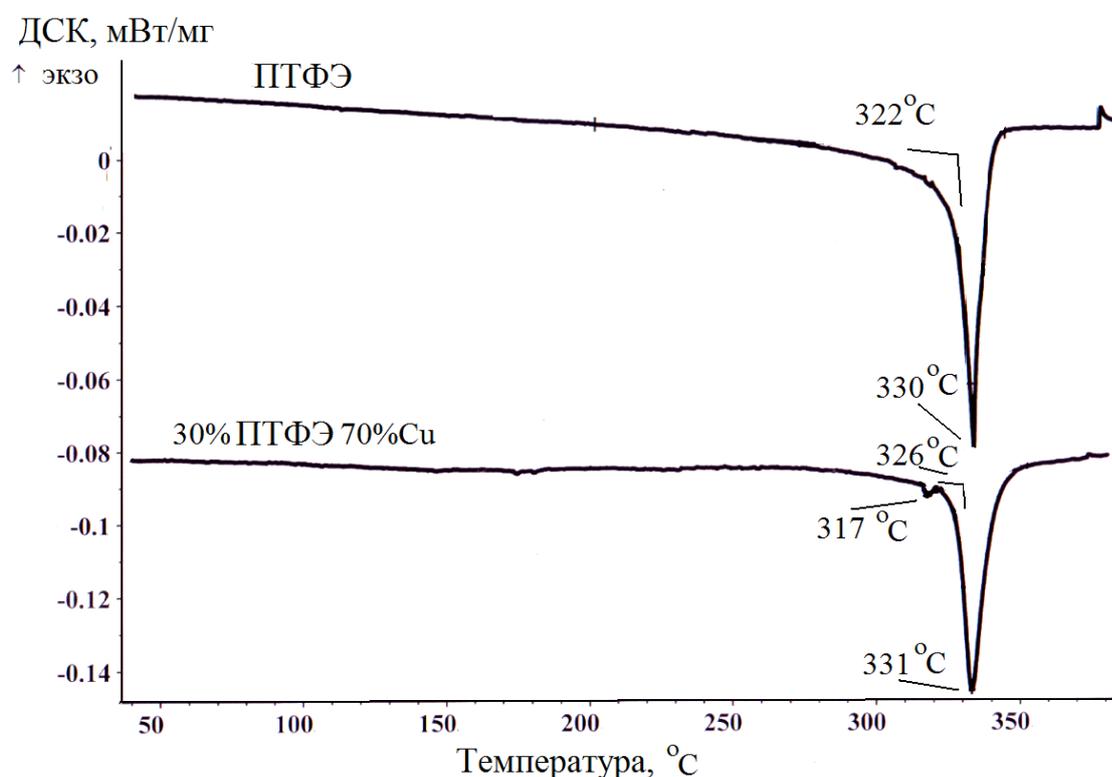


Рисунок 3.22 – ДСК кривые исходного ПТФЭ и образца 30%ПТФЭ70%Cu

Молекулярный состав поверхности образца 30%ПТФЭ70%Cu

Поверхность образца исследовалась методом РФЭС. Из совокупности данных, представленных в таблице 5 для образца 30%ПТФЭ70%Cu, следует, что имеющийся в поверхностном слое углерод имеет преимущественно алифатическую природу (C-C, C-H), 49,2 ат. %; меньшей частью входит в состав «слабофторированных» –C–F и «слабоокисленных» –C–O– групп (примерно по 5,5 ат. %). Часть углерода находится в составе CF₂–групп (5,8 ат. %). Соответственно, на указанные фторсодержащие соединения углерода должно приходиться примерно 17,1 ат. % фтора, что совпадает с наблюдаемым количеством фтора и его состоянием. Медь в верхнем слое находится в состоянии Cu²⁺, возможно, в составе Cu(OH)₂ и/или CuO. Кислород, согласно спектрам, имеет гидроксильную (органическую) природу.

Таблица 5 – Элементный анализ образцов, установленный методом РФЭС

Образец		Cu	F	O	CF ₂	CF, COR	CC
30%ПТФЭ70%Cu после стравливания 5 нм	E _{св} , эВ	933,1	690,1	532,4	293,1	288,6- 286,7	285,0
	содерж., ат. %	4,4	15,3	5,4	3,2	15,4	56,3
30%ПТФЭ70%Cu после механического удаления ~ 10 мкм	E _{св} , эВ	932,9	690,1	532,0	292,8	288,7- 286,7	285,0
	содерж., ат. %	4,7	50,9	7,2	19,0	1,5	16,6
30%ПТФЭ70%Cu на сколотой грани	E _{св} , эВ	933,8	689,9	531,4	292,4	-	285,0
	содерж., ат. %	1,6	54,7	4,2	24,1	-	15,5

После стравливания верхнего слоя (около 5 нм) медь наблюдается в большем количестве и в менее окисленном состоянии (Cu^+ /и Cu^0). После механического соскабливания поверхностного слоя (~ 10 микрон) в составе доминируют металлическая медь и $(\text{CF}_2)_n$. Имеется заметное количество алифатического углерода.

Верхний слой боковой грани (на сколе) состоит преимущественно из $(\text{CF}_2)_n$, указывая на место разрушения образца. Заметен вклад алифатического углерода и ОН. Вклад меди ($\text{Cu}^{0/+}$) незначителен.

3.3.2 Строение и магнитные свойства образца 30%ПТФЭ70%Ni

Морфология образца 30%ПТФЭ70%Ni

Морфология образца 30%ПТФЭ70%Ni отличается от описанного выше медного композита. Образец имеет развитый рельеф, отдельные частицы исходного порошка никеля и ПТФЭ не просматриваются, но хорошо видны области разной морфологии (рисунок 3.23). Вероятно, в данном случае в ходе взрывной обработки происходит деформация частиц, их спекание или спрессовывание.

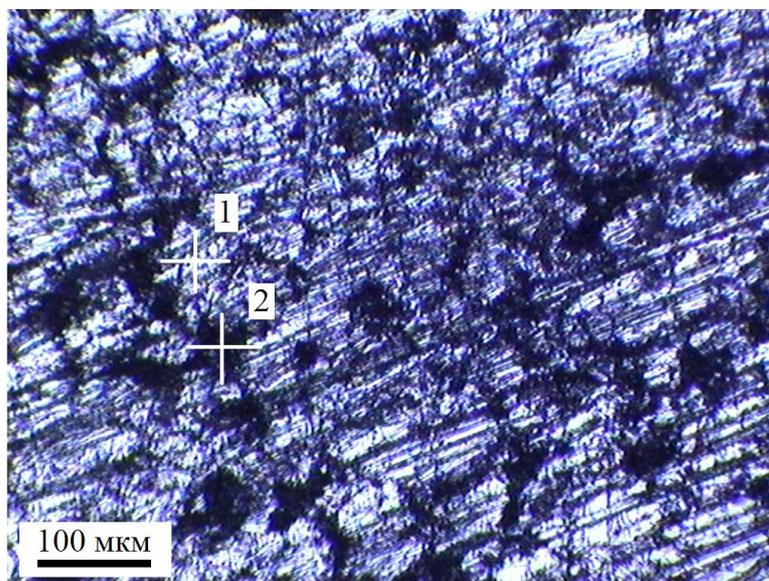


Рисунок 3.23 – Микрофотография образца 30%ПТФЭ70%Ni.

При больших увеличениях, полученных на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) (рисунок 3.24), видна структура похожая на ту, которую обнаружили авторы работы [114] при исследовании композита, полученного взрывным прессованием никеля и ПТФЭ. В образце присутствуют частицы размером 50-100 нм.

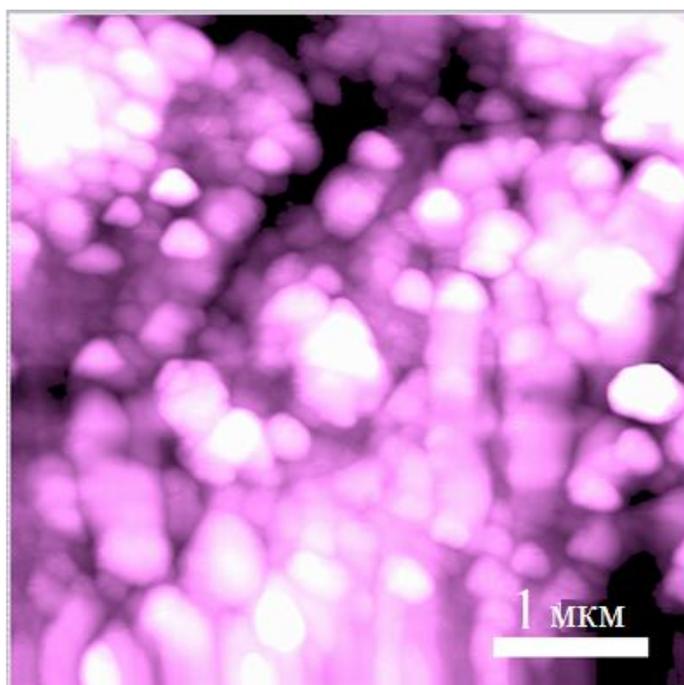


Рисунок 3.24 – Микрофотография образца 30%ПТФЭ70%Ni, полученная с помощью СЗМ микроскопа

Молекулярный состав образца 30%ПТФЭ70%Ni

В спектрах КР (рисунок 3.25) в различных частях образца (точки 1 и 2 на рисунке 3.23) в обоих случаях присутствуют полосы 1360 см^{-1} и 1579 см^{-1} . Эти полосы, так же как и в образце 30%ПТФЭ70%Cu, мы объясняем появлением в образце после ВП углеродных образований [101]. По-видимому, так же как и в случае с образцом 30%ПТФЭ70%Cu, в процессе ВП происходит частичное разрушение исходного ПТФЭ и образование новых графитообразных структур и сажи. Следует заметить, что этот процесс идет при ВП политетрафторэтилена и в

отсутствие металлов. Такие полосы появляются в спектрах КР ПТФЭ, подвергнутого взрывному прессованию [115].

Помимо обсуждаемых выше полос на рисунке 3.25 (спектр 2) можно видеть полосы 295 см^{-1} , 387 см^{-1} , 738 см^{-1} , которые являются характерными для спектров КР ПТФЭ.

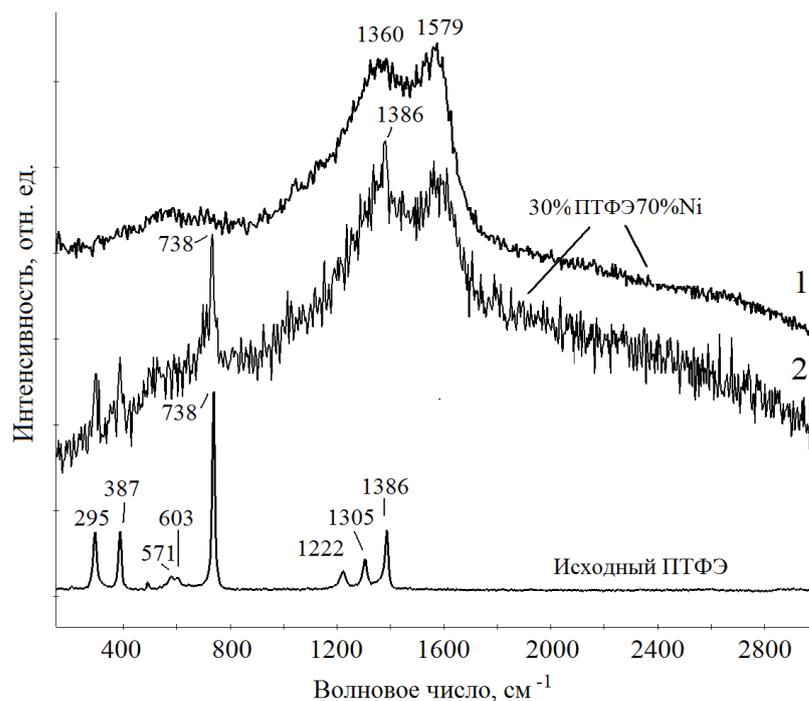


Рисунок 3.25 – Спектры КР ПТФЭ и образца 30%ПТФЭ70%Ni: 1– в точке 1 и 2 – в точке 2 на рисунке 3.23

Следовательно, темные области (точка 2 на рисунке 3.23) состоят из частиц ПТФЭ, молекулярное строение которых в целом не изменяется. Этот же вывод можно сделать и на основании анализа ИК-спектра отражения образца 30%ПТФЭ70%Ni: полосы, характерные для ИК-спектра ПТФЭ, наблюдаются в ИК-спектре исследуемого образца, (рисунок 3.26). Однако в ИК-спектре появляется новая полоса при 981 см^{-1} , которая, как показано в работе [116], относится к колебаниям боковых $-\text{CF}_3$ групп. Данный результат указывает на появление дефектности за счет образования разветвлений в цепях после ВП.

Область всего монолита, по-видимому, состоит из частиц никеля, наличие которого убедительно подтверждается данными РФА (рисунок 3.27).

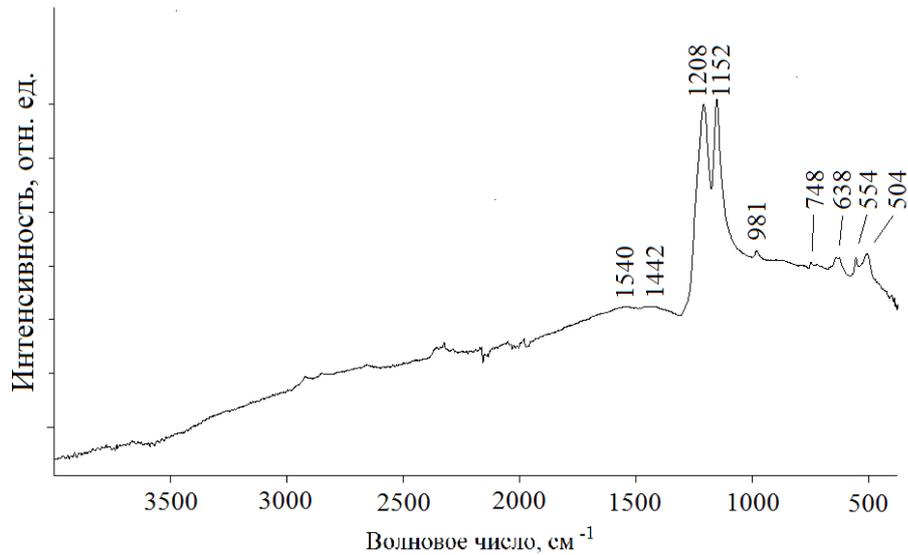


Рисунок 3.26 – ИК-спектр отражения образца 30%ПТФЭ70%Ni

Стоит обратить внимание на отсутствие на рентгенограмме образца 30%ПТФЭ70%Ni рефлексов ПТФЭ (рисунок 3.27). Это вызывает удивление, поскольку методами КР и ИК спектроскопии присутствие в образце ПТФЭ доказано.

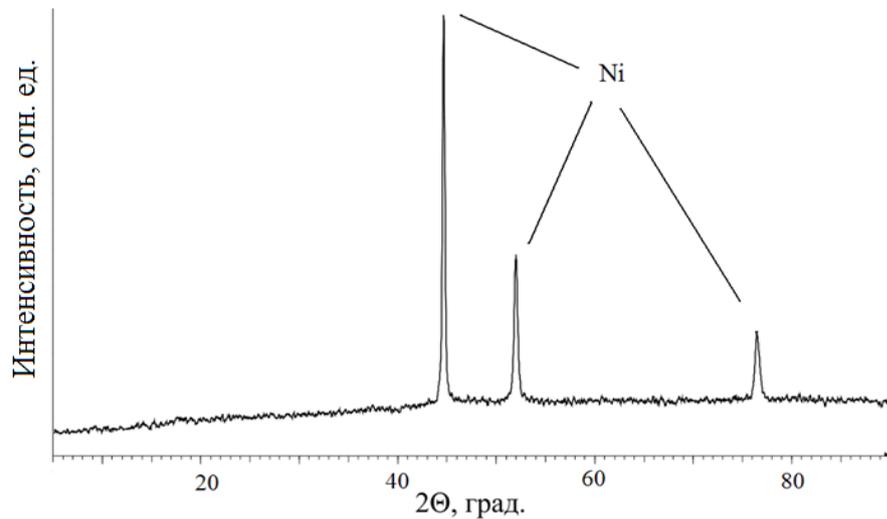


Рисунок 3.27 – Дифрактограмма образца 30%ПТФЭ70%Ni

Отсутствие на рентгенограмме рефлексов ПТФЭ может быть связано с аморфным состоянием (в существенной степени) полимера в образце. В этом случае на дифрактограмме должно присутствовать гало, гало на дифрактограмме отсутствует. Более того, по данным работы [114] отмечается существенное

увеличение степени кристалличности ПТФЭ при взрывной обработке такого композита. Поэтому мы предполагаем, что этот эффект может быть связан с двумя причинами: нанодисперсностью частиц ПТФЭ (50-100мкм) и тем, что ПТФЭ располагается в порах металлической матрицы.

Термические свойства образца 30%ПТФЭ70%Ni

ДСК кривая образца 30%ПТФЭ70%Ni также имеет необычный вид. В отличие от кривой ДСК образца 30%ПТФЭ70%Cu, где четко виден пик плавления кристаллического ПТФЭ, на рисунке 3.28 можно видеть две размытые температурные особенности.

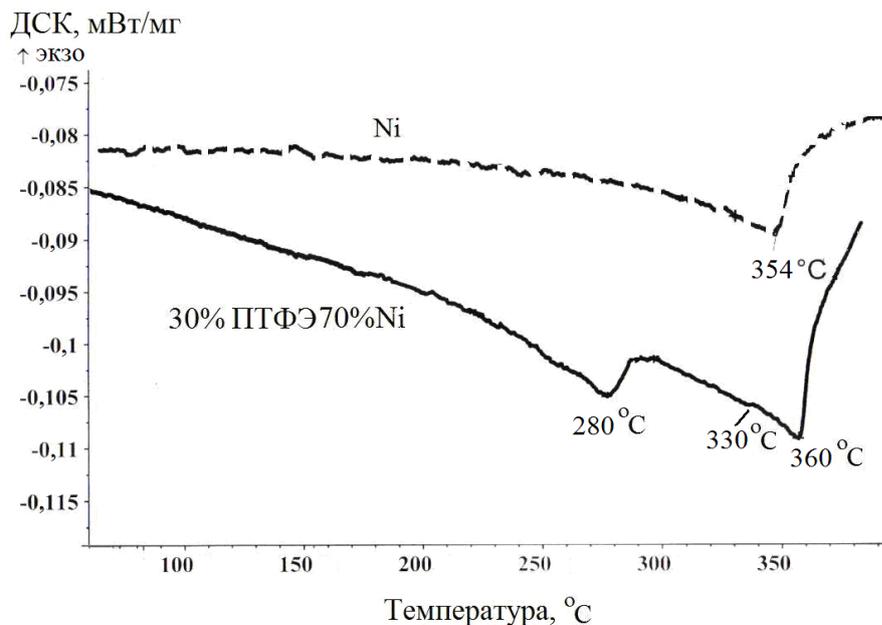


Рисунок 3.28 – ДСК кривые образца 30%ПТФЭ70%Ni и Ni

Пик с максимумом 280 °С на кривой ДСК, возможно, соответствует плавлению фторуглеродного полимерного материала. Пик плавления ПТФЭ проявляется в виде перегиба при 330 °С. Особенность при 360 °С, скорее всего, связана с никелем, поскольку практически совпадает с ДСК кривой образца

никеля (рисунок 3.28, показана пунктирной линией). Этот эффект может быть связан с размагничиванием металла в выявленной области температур.

Магнитные свойства образца 30%ПТФЭ70%Ni

Для подтверждения сделанного предположения было проведено изучение магнитных свойств образца 30%ПТФЭ70%Ni. Результаты исследования магнитных характеристик композиционного материала 30%ПТФЭ70%Ni представлены на рисунках 3.29а и б. Согласно зависимостям намагниченности от поля, полученным при температурах 27 и -271 °С (рисунок 3.29 б), данный материал можно отнести к магнитожестким с коэрцитивной силой больше 26 Э (сравним, коэрцитивная сила металлического никеля $H_c=20$ Э), с намагниченностью насыщения около 42 э.м.е. и полем насыщения около 3000 Э. Уменьшение температуры приводит лишь к небольшому увеличению намагниченности насыщения и не изменяет вида зависимости насыщения от поля.

Из температурной зависимости намагниченности, полученной в диапазоне температур от -271 до 727 °С (рисунок 3.29а), следует, что композит проявляет сходные с металлическим никелем магнитные свойства.

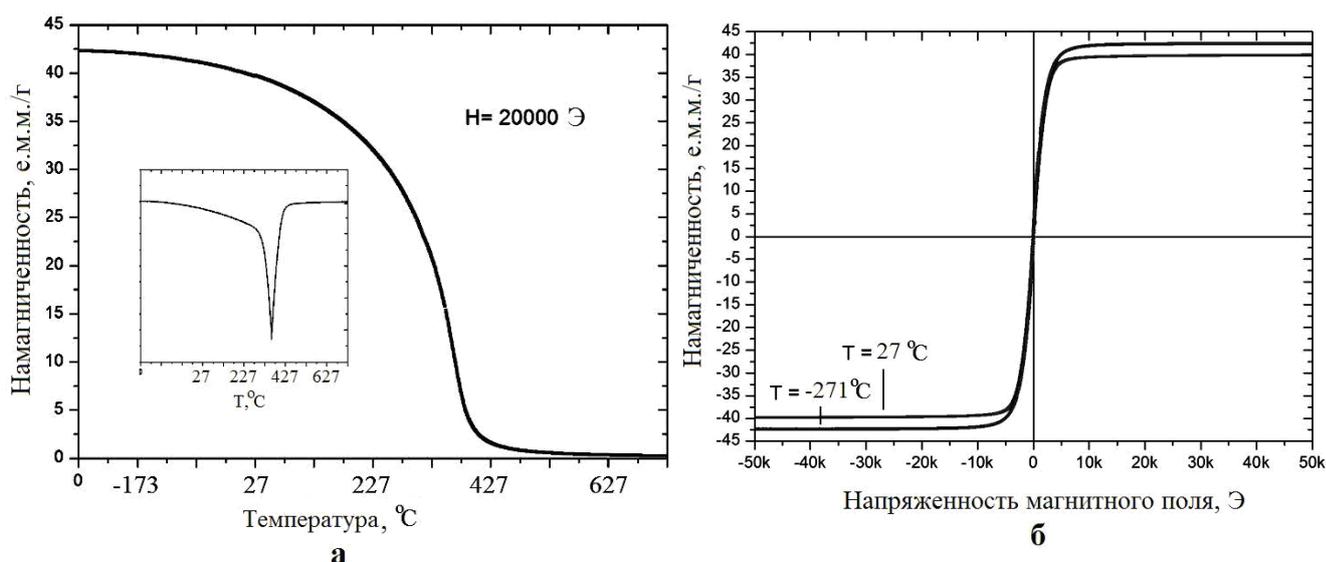


Рисунок 3.29 – Зависимость намагниченности от температуры (а) и кривые намагничивания (б) образца 30%ПТФЭ70%Ni

Температура Кюри изученного композита равна 362°C (рисунок 3.29) и близка к значению для металлического никеля (358°C) [117]. Это практически совпадает с фазовым переходом на ДСК кривой.

3.4 Особенности строения композита ПТФЭ-медь, полученного методом статического прессования

При изучении морфологии данного образца методом СЭМ, были обнаружены различные по структуре объекты: агломераты размером 50-100 мкм, состоящие из более мелких частиц, сплошные структуры размером ~ 50 мкм и нитеобразные структуры (рисунок 3.30).

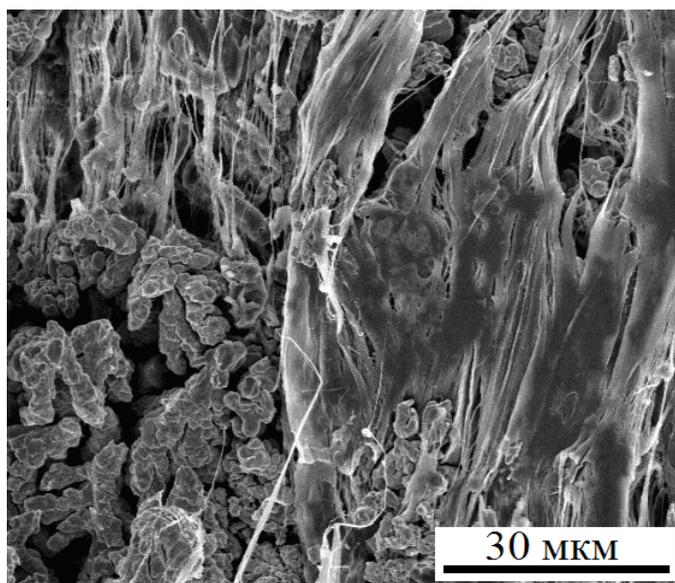


Рисунок 3.30 – СЭМ микрофотография композита ПТФЭ-медь, полученного методом статического прессования

Агломераты состоят из бесформенных частиц размером 1-2 мкм (рисунок 3.31а), тогда как из сплошных областей вытягиваются нитеобразные структуры длиной до 50 мкм и диаметром ~ 50 -100 нм (рисунок 3.31б). Сплошная область состоит из протяженных лент шириной ~ 50 -100 нм (рисунок 3.31г), которые в ходе обработки отделяются друг от друга и формируют наблюдаемые на снимках СЭМ нитеобразные структуры.

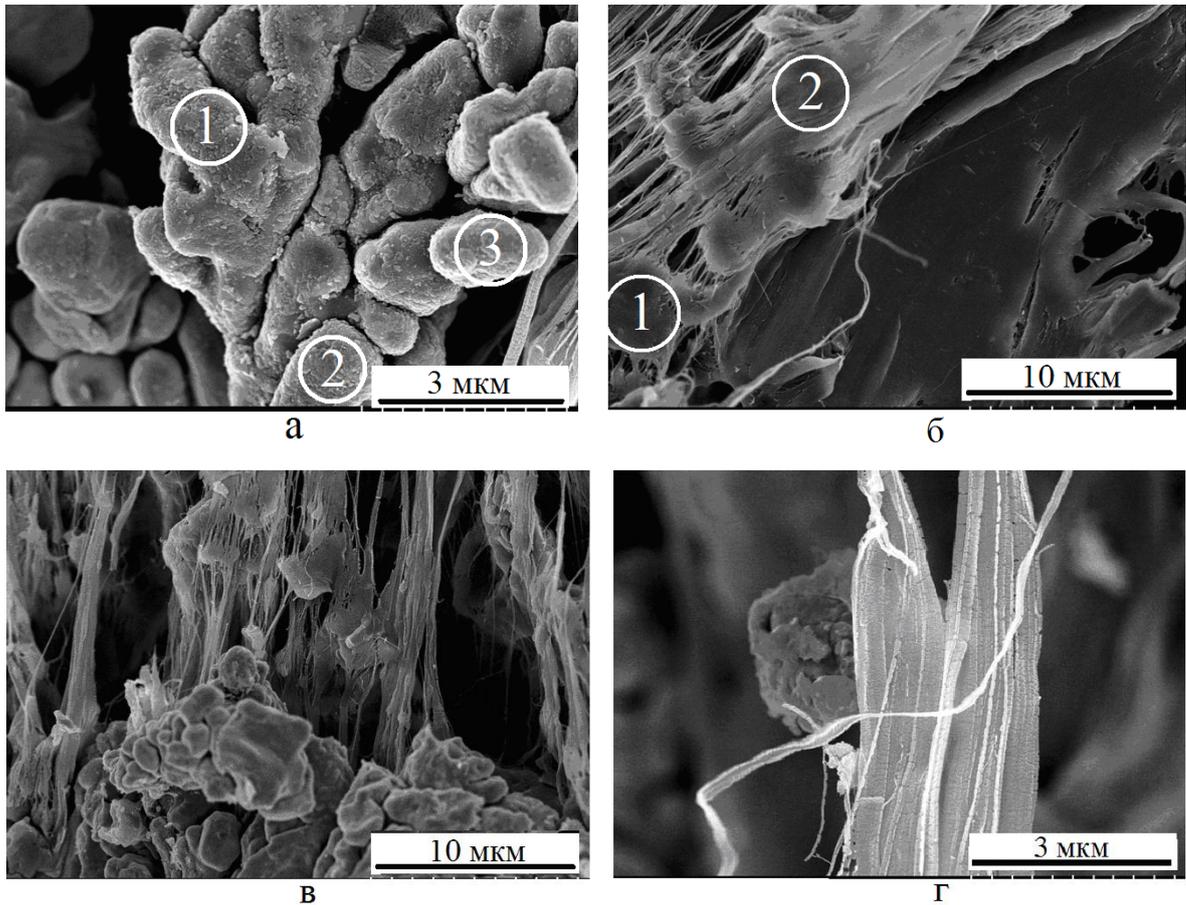


Рисунок 3.31 – СЭМ микрофотография композита ПТФЭ-медь, полученного методом статического прессования: а – медные частицы; б – частицы ПТФЭ; в, г – переходные области ПТФЭ-медь. Состав в отмеченных точках приведен в таблице 5

Судя по микрофотографиям нитеобразные структуры образуются как за счет деформации ПТФЭ при разрыве сплошных областей, так и при переходе между сплошной областью и агломератами частиц меди (рисунок 3.31в).

Элементный анализ (таблица 5) показывает, что агломераты (рисунок 3.31а) составлены из сильно зауглероженных частиц меди и небольшого количества фторуглеродных образований. Наличие кислорода можно связать либо с появлением окисленной меди, либо сажи. Сплошные и нитеобразные области составлены преимущественно из политетрафторэтилена с небольшой примесью сажи. Помимо С и F в других сплошных областях образца, полученного статическим прессованием, были обнаружены О и Си, наличие которых можно объяснить их близким расположением к границе с Си.

Таблица 5 – Элементный состав образца (ат. %), полученного методом статического прессования

Образец	C	O	F	Cu
в точке 1 на рисунке 3.31а	43,2	-	9,6	47,2
в точке 2 на рисунке 3.31а	41,6	10,6	13	33,7
в точке 3 на рисунке 3.31а	38,4	9	8,9	43,7
в точке 1 на рисунке 3.31б	32,6	-	67,4	-
в точке 2 на рисунке 3.31б	41,1	-	59,9	-
нитеобразные структуры	45,8	-	54,2	-

Состав обнаруженных нитеобразных структур в образце, представленный в таблице 5, указывает на содержание в них только фторполимера в отличие от фибрилл, полученных при взрывном прессовании.

При изучении композита ПТФЭ-медь, полученного методом статического прессования, с помощью Раман микроскопа, было обнаружено, что морфология данного образца отличается от морфологии композита, полученного взрывной обработкой. Формирования монолита не наблюдается. Вместо этого наблюдаются чередующиеся темные и светлые области (рисунок 3.32б).

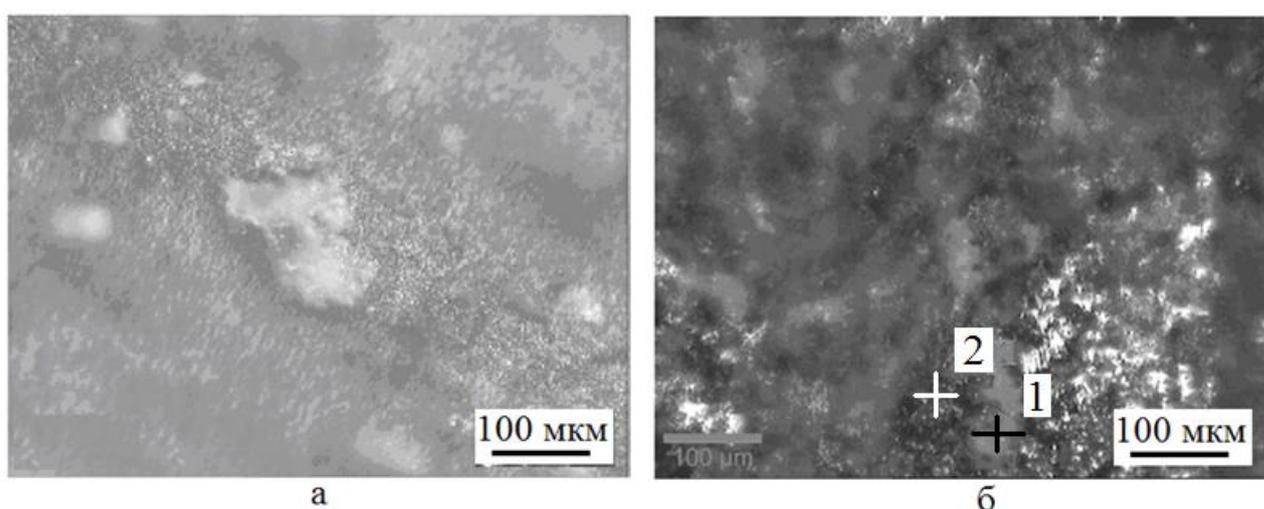


Рисунок 3.32 – Микрофотографии композитов ПТФЭ-медь, полученных взрывной обработкой (а) и статическим прессованием (б)

Исходя из спектров КР, нет сомнения, что белая область состоит из ПТФЭ (рисунок 3.33). Все полосы, характеризующие колебания молекулы ПТФЭ, в спектре КР присутствуют. В темной области (рисунок 3.32б), судя по спектру КР, присутствует окисленная медь (153 и 221 см^{-1}) [113], фиксируются полосы при 632 и 1594 см^{-1} , которые можно связать с присутствием окисленного углерода.

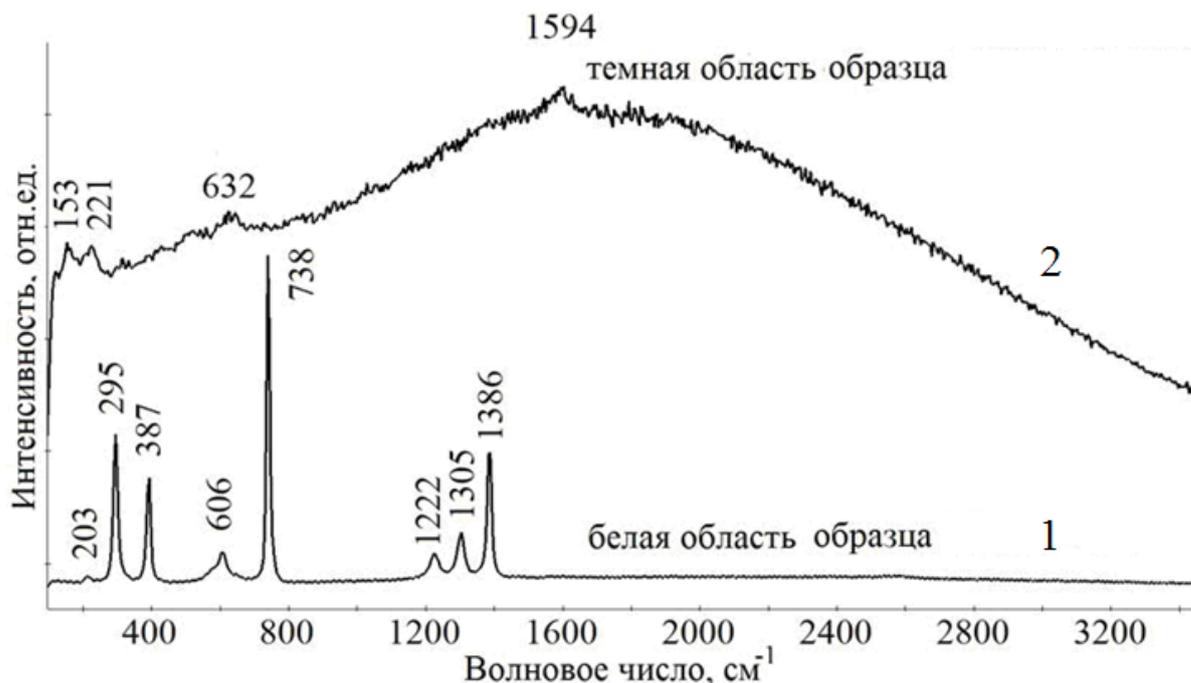


Рисунок 3.33 – Спектры КР композита ПТФЭ-медь, полученного статическим прессованием. Спектры получены в точках 1 и 2 на рисунке 3.32б

ИК-спектры (рисунок 3.34) отражения образцов ПТФЭ-медь, полученных взрывной обработкой и статическим прессованием, имеют большое сходство со спектром исходного ПТФЭ. Различие составляет появление в ИК-спектре образца, полученного статическим прессованием, бесструктурных полос в области 1400 - 1600 см^{-1} , которые, так же как и в спектре КР, можно связать с появлением в образце графитоподобных структур или окисленной сажи.

Выводы, сделанные на основании данных, полученных методами ИК и КР спектроскопии, полностью согласуются с результатами РФА для обсуждаемых образцов (рисунок 3.35).

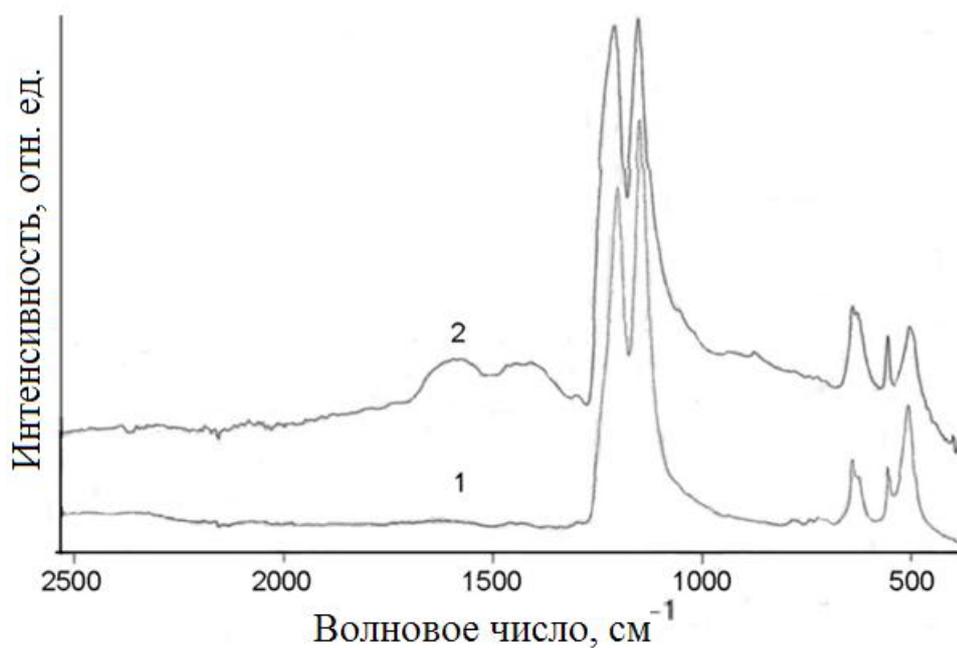


Рисунок 3.34 – ИК-спектры поглощения композитов ПТФЭ-медь, полученных взрывным прессованием (1) и статическим прессованием (2)

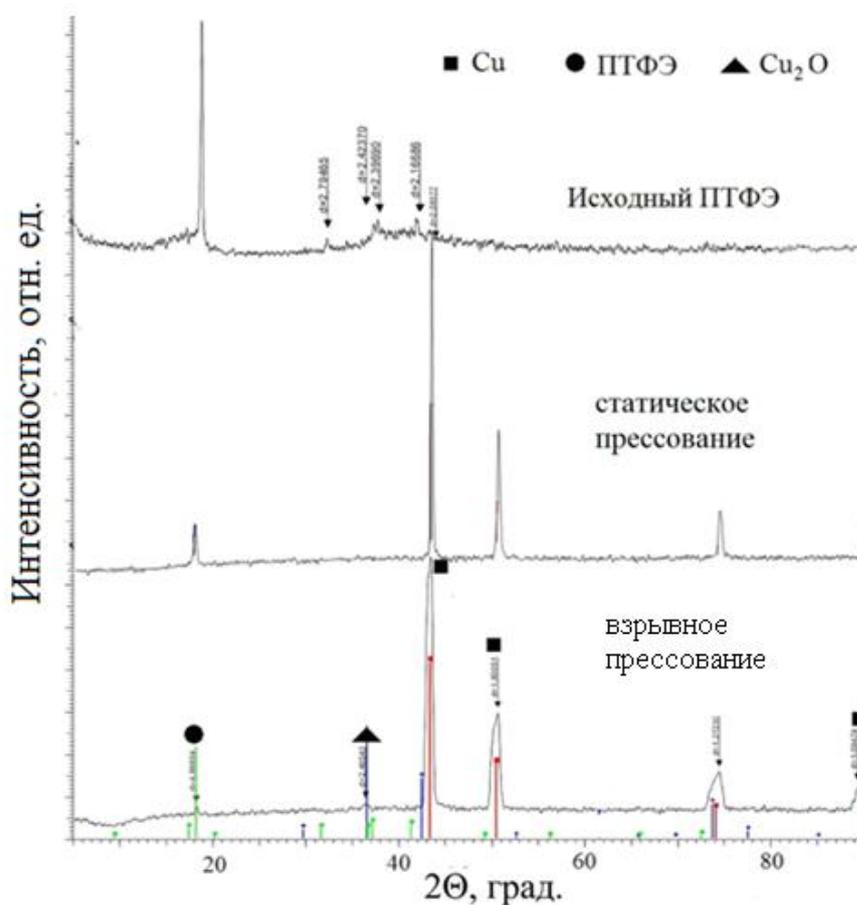


Рисунок 3.35 – Рентгенограммы композитов ПТФЭ-медь, полученных взрывным прессованием и статическим прессованием

Все присущие меди и ПТФЭ рефлексы на рентгенограммах наблюдаются, но рефлекс ПТФЭ на рентгенограмме образца ПТФЭ-медь, полученного статическим прессованием, в отличие от взрывного прессования, достаточно интенсивен. Различия скорее всего связаны с тем, что при взрывной обработке медь формирует сплошные монолитные области, а ПТФЭ, возможно, и окисленная медь, входят в состав частиц нанометровой размерности, располагающихся в порах [118].

В образце, полученном статическим прессованием, ПТФЭ находится в исходном состоянии с более высокой степенью кристалличности.

Как было показано выше, данные ДСК исследования образца, полученного ВП (рисунок 3.36) показывают присутствие тепловых особенностей на ДСК кривой. Интенсивный пик по расположению почти идентичен пику, наблюдаемому на ДСК кривой исходного (кристаллического ПТФЭ), согласно [1], соответствует плавлению ПТФЭ. Вторая особенность, которая просматривается в виде малоинтенсивного пика при 317 °С, может быть также связана с плавлением, но той части фторуглеродного материала, которая образуется при частичной деструкции ПТФЭ в процессе ВП. Короткие цепи и дефектные структуры ПТФЭ характеризуются более низкими температурами плавления [44].

Пик плавления ПТФЭ, входящего в состав образца, полученного статическим прессованием, на ДСК кривой (рисунок 3.36) сдвинут в область высоких температур более чем на 10 градусов, указывая на более высокую степень кристалличности ПТФЭ в данном образце. Это согласуется с предположением, сделанным на основе анализа данных РФА. О более высокой кристалличности свидетельствует и значительное различие величины теплового эффекта плавления обсуждаемых образцов. Величина теплового эффекта при плавлении образца, полученного статическим прессованием, более чем в два раза выше, чем при плавлении образца, полученного взрывной обработкой. Пик плавления на ДСК кривой образца, полученного статическим прессованием, несимметричен, что, по-видимому, связано с присутствием двух различных

фторуглеродных образований: фибрилл, составленных из молекул ПТФЭ, и фторуглеродных частиц, покрывающих образования из меди.

Эти результаты подтверждают сохранение высокой кристалличности ПТФЭ при статическом прессовании, в отличие от взрывного прессования, приводящего к усилению адгезионного взаимодействия ПТФЭ с Cu, и частичной деструкции [95, 117], что способствует разориентации макромолекул и снижению степени кристалличности.

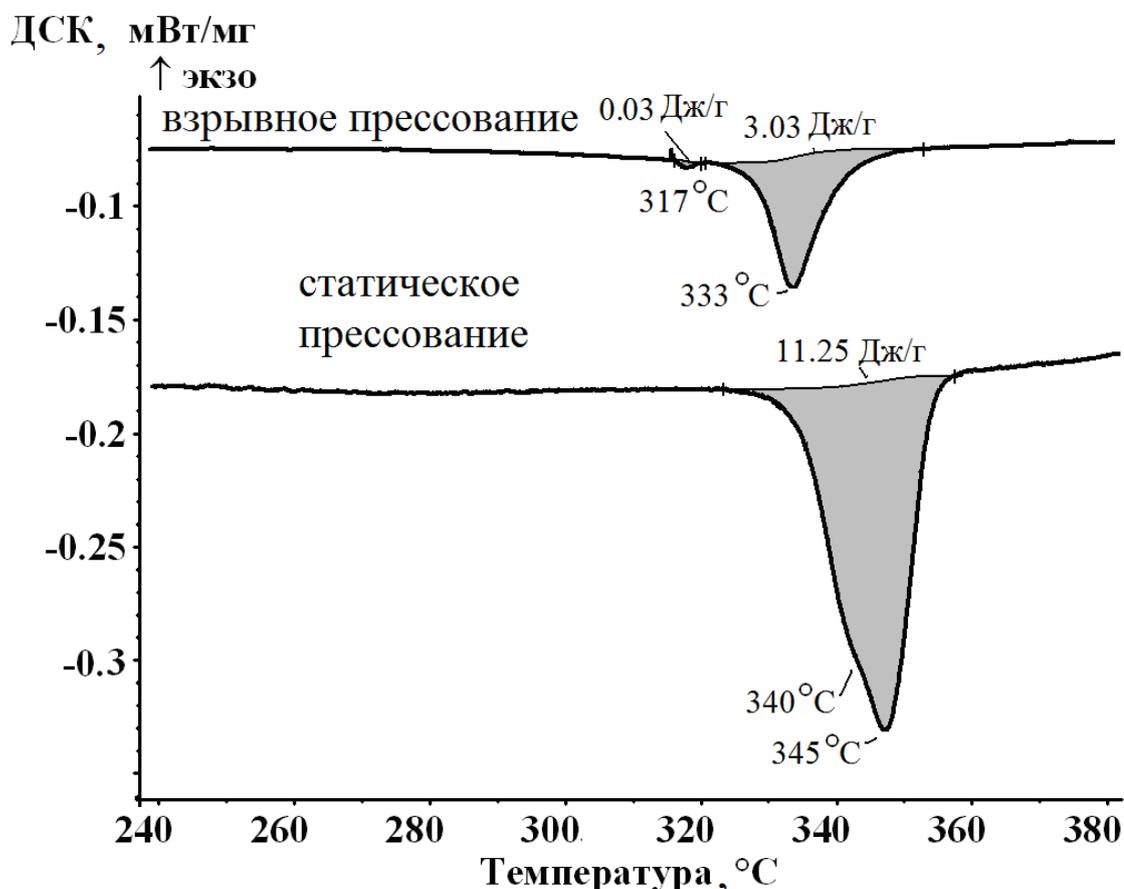


Рисунок 3.36 – ДСК кривые композитов ПТФЭ-медь, полученных взрывным прессованием и статическим прессованием

Таким образом, проведенные исследования двух образцов, состоящих из смеси порошков меди и политетрафторэтилена, показали существенную зависимость формирования спрессованного композита от способа прессования. Образцы, полученные при взрывном прессовании, формируются как медный монолит с вкрапленными частицами нанодисперсного политетрафтоэтилена.

Статическое прессование приводит к существенному распределению политетрафторэтилена в общей массе композита, приводящему к хрупкости композита.

Взрывная обработка композиций ПТФЭ и Си приводит к структурным изменениям, сопровождающимся усилением адгезионного взаимодействия ПТФЭ с Си с образованием наноприбрилл, содержащих кроме углерода и фтора также медь, кислород. Оба типа прессования приводят к частичной деструкции фторполимера, но в отличие от статического прессования, сохраняющего высокую кристалличность фторполимера, взрывная обработка приводит к снижению степени его кристалличности и величины тепловых эффектов при плавлении.

ГЛАВА 4 СОВМЕСТНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПТФЭ И ЭЛЕКТРОДОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА

Проблемы, связанные с недостатками ПТФЭ, решают, модифицируя его различными способами: термо-, газо-, фото-, лазерной и радиационной деструкции (Глава1). В настоящей главе рассмотрен еще один, на наш взгляд, перспективный способ модификации, расширяющий области применения ПТФЭ. Этим способом является обработка ПТФЭ плазмой электрического разряда. В работе [119] показана возможность устранения ряда негативных свойств ПТФЭ путем обработки его плазмой электрического разряда: в результате воздействия разряда постоянного тока на ПТФЭ улучшаются триботехнические свойства полимера. В данной главе представлены результаты исследований физико-химических свойств образцов, полученных деструкцией ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда.

4.1 Исследование физико-химических свойств образцов, полученных с использованием металлосодержащих электродов

4.1.1 Строение образцов $53\text{Fe}22\text{C}17\text{Cr}7\text{Ni}$

Для получения данных образцов использовались электроды состава Fe (53 мас. %), C (22 мас. %), Cr (17 мас. %), Ni (7 мас. %), Mn (1 мас. %). Деструкцию ПТФЭ проводили в плазме высоковольтного электрического разряда в различных газовых средах: на воздухе и в закрытой кварцевой камере в атмосфере аргона.

В плазму разряда, возникающую при подаче на электроды высоковольтного импульсного напряжения, вводили ПТФЭ. В процессе эксперимента ПТФЭ испарялся, и одновременно разрушался материал электродов. Продукты деструкции ПТФЭ и электродов выходили из зоны плазмы и оседали на подложке и стенках реактора вблизи электродов. Порошок собирали с подложки.

Исследование морфологии полученных образцов

Полученные материалы представляли собой порошки: при деструкции на воздухе – серого цвета (рисунок 4.1а) и чёрного – при деструкции в аргоне (рисунок 4.1б).

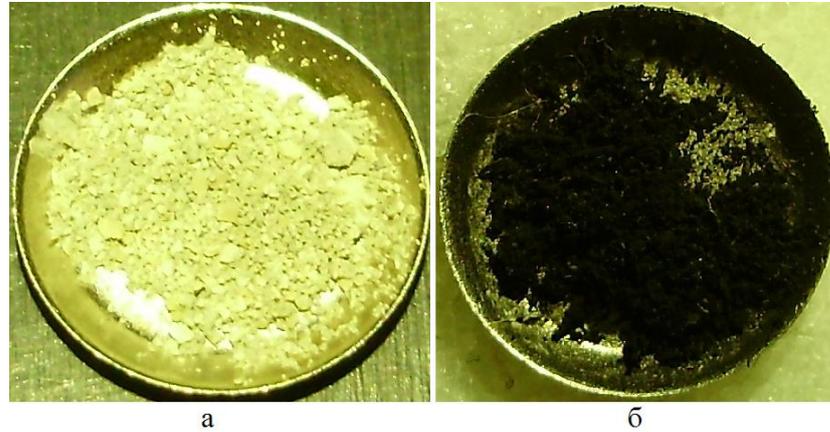


Рисунок 4.1 – Фотографии образцов $^{53}\text{Fe}^{22}\text{C}^{17}\text{Cr}^{7}\text{Ni}$, полученных: а – на воздухе, б – в атмосфере аргона

Микроскопические исследования выявили различия их морфологии. Данные СЭМ показали, что порошок, полученный на воздухе, имеет неоднородное строение (рисунок 4.2, 4.3, 4.4).

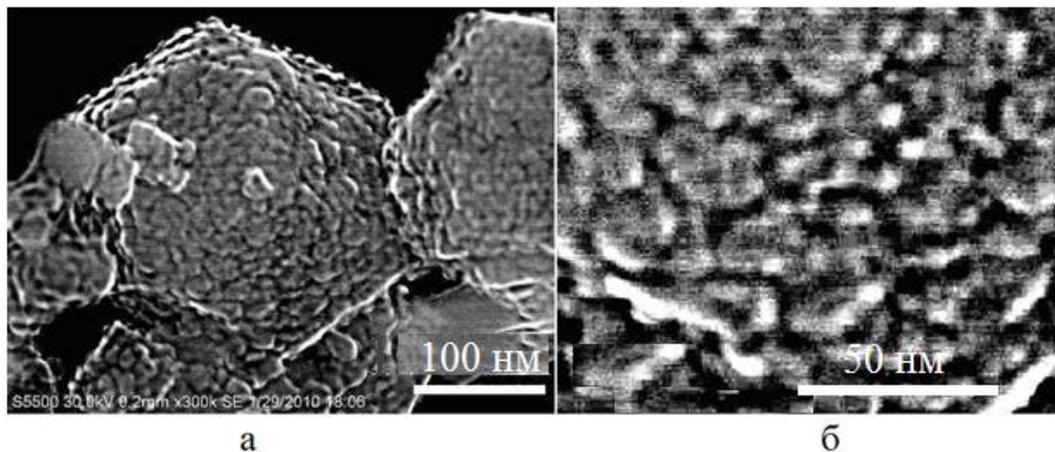


Рисунок 4.2 – СЭМ (а, в, е) и СПЭМ (д) изображения кристаллитов образца $^{53}\text{Fe}^{22}\text{C}^{17}\text{Cr}^{7}\text{Ni}$, полученного на воздухе; (б), (г) - увеличенные участки поверхности кристаллитов (а) и (в), соответственно. На рисунке 4.2е выделена круговая область, в которой проводился ЭДС анализ в просвечивающем режиме (рисунок 4.2д)

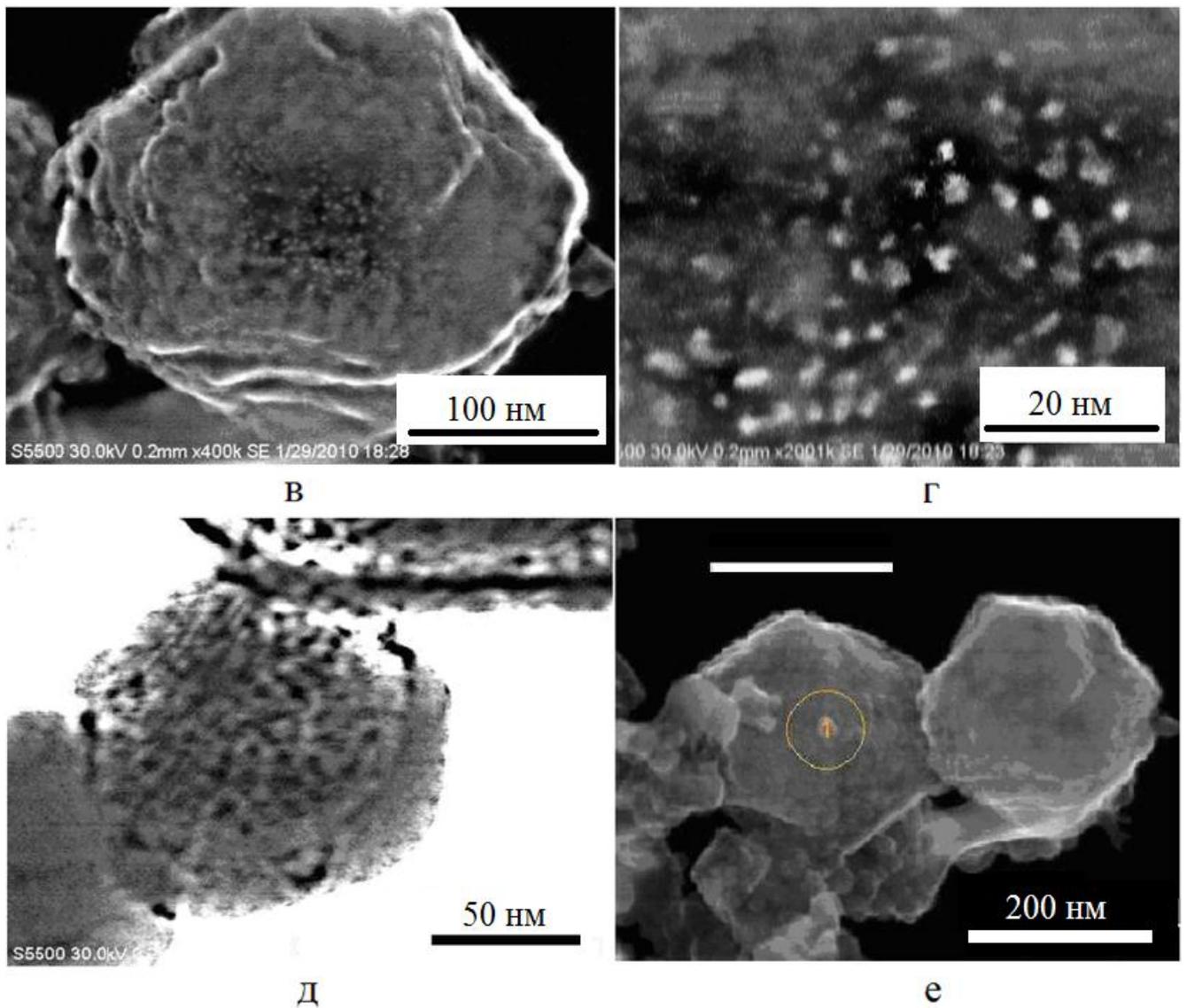


Рисунок 4.2 – продолжение

Он составлен из различных по форме нанобъектов. Первые из них представляют собой ограниченные кристаллиты размерами 20-300 нм (рисунок 4.2 а, в, д, е). Кристаллиты обладают сложной морфологией, они состоят из слоев (рисунок 4.2в), а слои из наночастиц размерами 1-5 нм (рисунок 4.2а). Частицы размерами $\sim 1-2$ нм хорошо проявляются при выжигании поверхности электронным лучом (рисунок 4.2г).

При наблюдении на просвет заметны наночастицы более плотные, чем остальные, образующие вкрапления в кристаллит (рисунок 4.2д).

Второй тип объектов, наблюдаемых в образце, полученном на воздухе, это цепочечные структуры, составленные из блоков шириной 50-100 нм (рисунок 4.3).

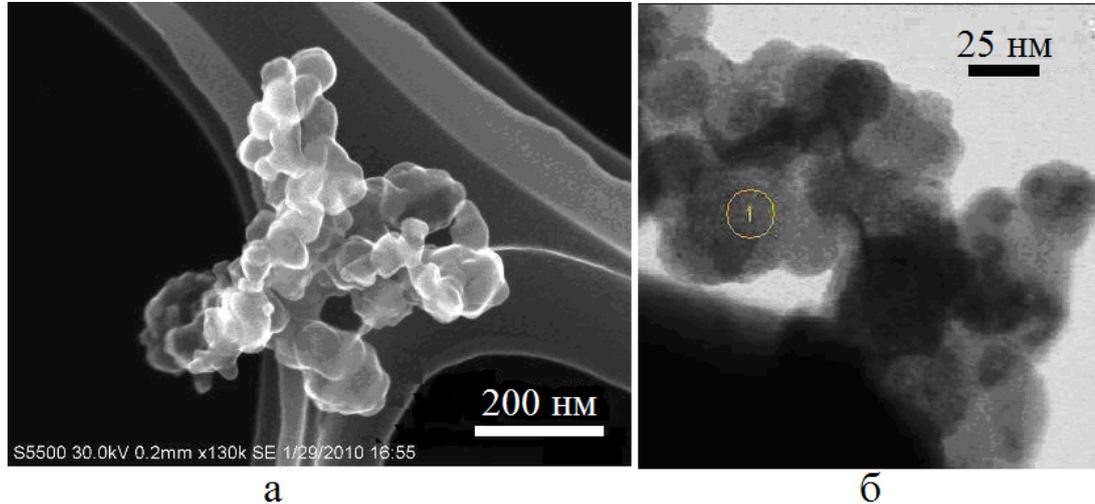


Рисунок 4.3 – СЭМ (а) и СПЭМ (б) изображения цепочечных структур образца $^{53}\text{Fe}^{22}\text{C}^{17}\text{Cr}^7\text{Ni}$, полученного на воздухе. На (б) выделена круговая область, в которой проводился ЭДС анализ

Кроме этого, наблюдаются агломераты из частиц размером менее 2 нм (рисунок 4.4), покрывающие плотным слоем большинство кристаллитов. Толщина слоя достигает 20 нм.

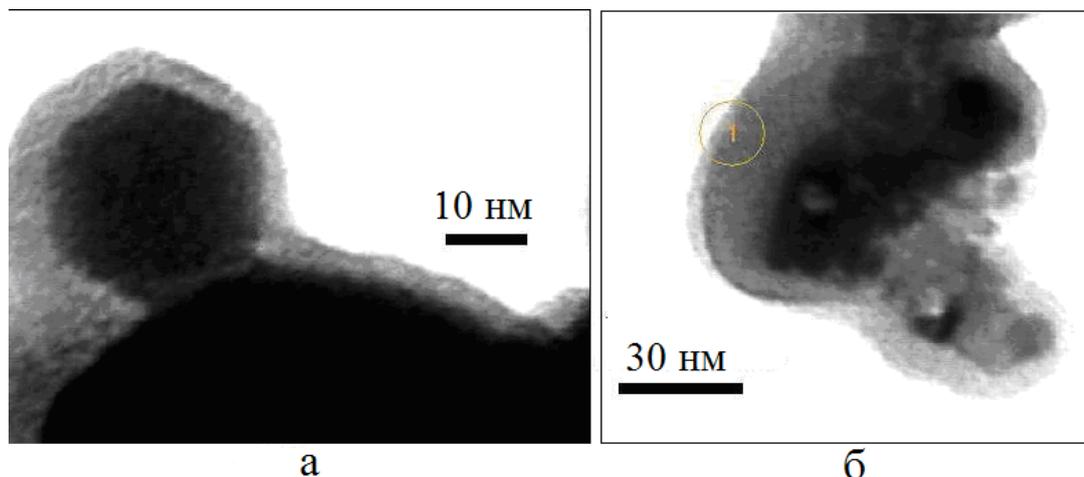


Рисунок 4.4 – СПЭМ изображения образца $^{53}\text{Fe}^{22}\text{C}^{17}\text{Cr}^7\text{Ni}$, полученного на воздухе. На (б) выделена круговая область, в которой проводился ЭДС анализ

Локальный энергодисперсионный анализ показал, что в состав кристаллитов входят элементы С, F, O, Fe, Cr, Ni. Пример типичной области, в которой измеряли состав кристаллита, приведен на рисунке 4.2е, результаты измерения представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Содержание элементов (ат. %), определенное методом ЭДС в областях, выделенных на рисунке 4.2е, 4.3б, 4.4б, в различных нанобъектах образца 53Fe22C17Cr7Ni, полученного на воздухе

	C	O	F	Fe	Cr	Ni
Кристаллит (рисунок 4.2е).	30,0 ±0,8	0,4 ±0,3	67,6 ±0,5	1,70 ±0,02	0,20 ±0,01	0,20 ±0,01
Цепочечная структура (рисунок 4.3б)	73,4 ±0,8	12,6 ±0,8	14,0 ±0,8	-	-	-
Нанодисперсная часть (рисунок 4.4б)	46,2 ±1,7	35 ±3	19 ±4	-	-	-

Поскольку при работе микроскопа на просвет металлы и их соединения сильнее задерживают электроны, чем соединения, состоящие только из углерода, фтора и кислорода, можно предположить, что тёмные вкрапления, просматривающиеся на рисунке 4.2д, отвечают наночастицам металлов Fe, Cr, Ni или их оксидам, фторидам.

При увеличении мощности электронного луча микроскопа образец начинает испаряться. Соединения металлов труднее выжигаются электронным лучом с поверхности образца, чем соединения более лёгких элементов: С, O, F. В области, выжженной электронным лучом, изображённой на рисунке 4.2г, на общем фоне выделяются частицы размерами 1-2 нм. Можно предположить, что эти частицы составлены из соединений Fe, Cr, Ni.

Цепочечные структуры и нанодисперсная часть, согласно ЭДС данным, состоят из соединений С, О, F. Судя по составу можно предположить присутствие окисленной сажи и политетрафторэтилена.

Порошок, полученный в аргоне, обладает более простым строением, чем порошок, полученный на воздухе. Он составлен из цепочечных структур (рисунок 4.5). Их состав, определенный методом ЭДС, приведен в таблице 7.

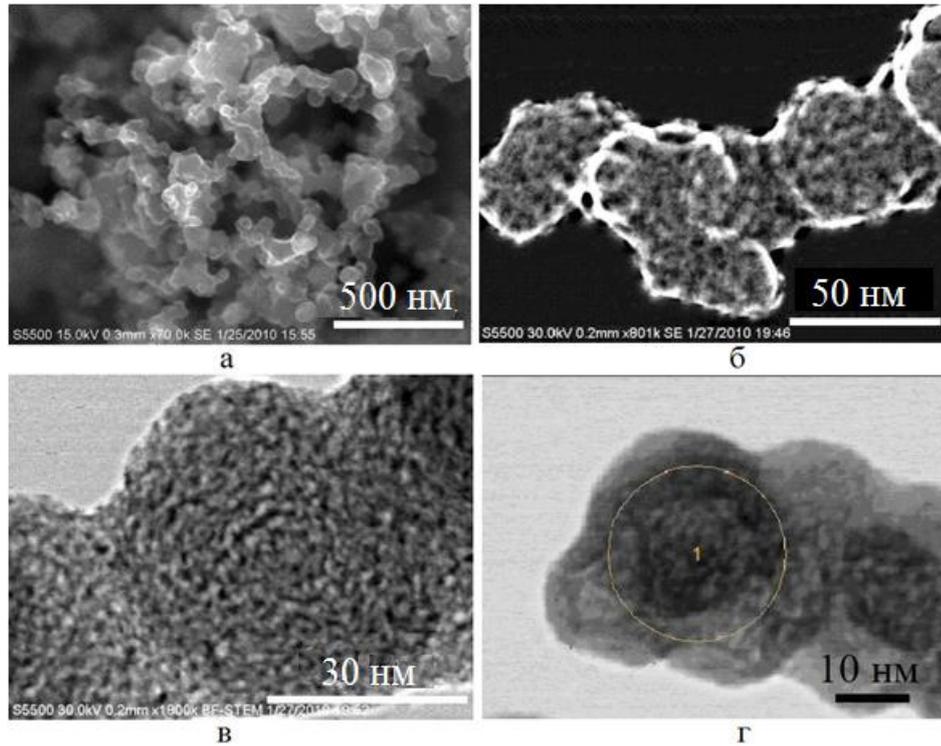


Рисунок 4.5 – СЭМ (а, б) и СПЭМ (в, г) изображения цепочечных структур образца $53\text{Fe}22\text{C}17\text{Cr}7\text{Ni}$, полученного в атмосфере аргона. На микрофотографии (г) выделена круговая область, для которой проводился ЭДС анализ (таблица 7)

Таблица 7 – Содержание элементов, измеренное методом ЭДС, в области, выделенной на рисунке 4.5г, в образце, полученном в атмосфере аргона.

С, ат. %	О, ат. %	F, ат. %
77,2±1,5	4±2	19,0±1,9

Дополнительно проведенный анализ методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) подтверждает данные СЭМ о наличии в образце $53\text{Fe}22\text{C}17\text{Cr}7\text{Ni}$, полученном на воздухе, кристаллитов, имеющих сложное

строение. Они состоят из слоистых областей и областей, составленных из наночастиц (рисунок 4.6а). Для образца $53\text{Fe}22\text{C}17\text{Cr}7\text{Ni}$ (полученного в аргоне) метод СЭМ показывает наличие протяженных структур, составленных из блоков размером около 50 нм (рисунок 4.6б). Это также согласуется с данными СЭМ.

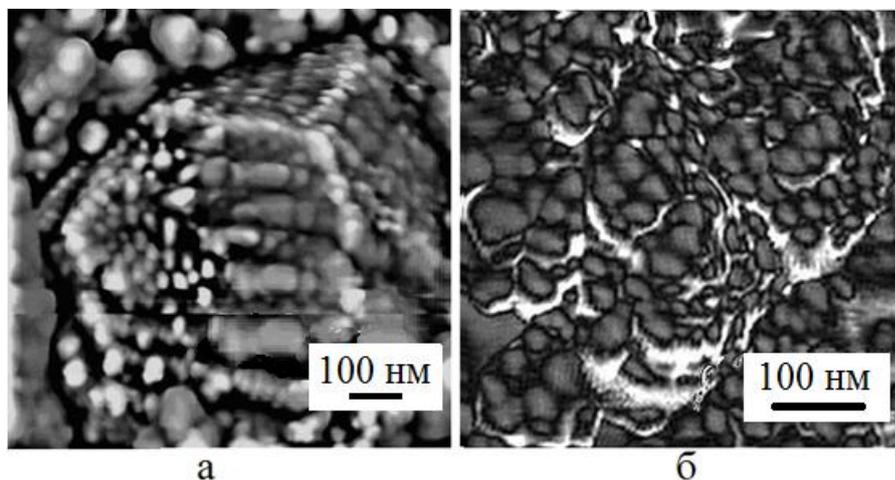


Рисунок 4.6 – СЭМ изображения образцов $53\text{Fe}22\text{C}17\text{Cr}7\text{Ni}$, полученных: а – на воздухе, б – в аргоне.

Исследование молекулярного строения

Особенности молекулярного строения образцов изучали методами инфракрасной и рентгеноэлектронной спектроскопии.

Как видно из рисунка 4.7, ИК-спектры поглощения обсуждаемых в данном разделе образцов, полученных деструкцией ПТФЭ на воздухе и в аргоне, характеризуются наличием полос при 1211 и 1154 см^{-1} . Эти две полосы всегда присутствуют в ИК-спектрах ПТФЭ и его модифицированных форм [109, 111, 119, 120] и, как известно [109], характеризуют валентные колебания С–F и С–С групп CF_2 . Данный факт убедительно свидетельствует в пользу присутствия в составе образцов материала ПТФЭ или, по крайней мере, одной из его модифицированных форм. Помимо этого в ИК-спектрах обоих образцов хорошо видна полоса при 1470 см^{-1} . Судя по области расположения и того факта, что эта

полоса более интенсивна в спектре образца, полученного в аргоне, ее разумно отнести к колебаниям окисленной сажи.

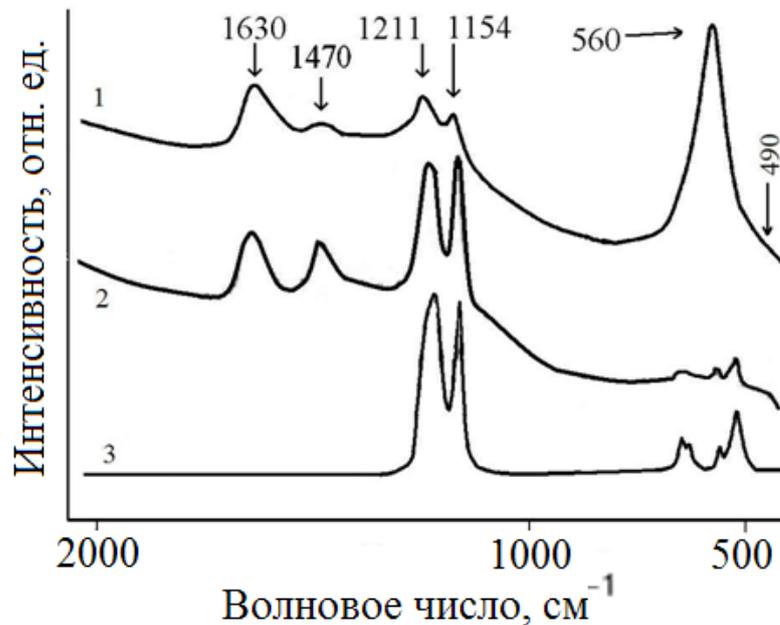


Рисунок 4.7 – ИК-спектры поглощения образцов $53\text{Fe}22\text{C}17\text{Cr}7\text{Ni}$, полученных: 1 – на воздухе, 2 – в аргоне. 3 – ИК-спектр ПТФЭ.

Другой полосой, которая не только заметна, но и является наиболее интенсивной полосой в ИК-спектре образца, полученного на воздухе, является полоса в области $600\text{-}450\text{ см}^{-1}$. В этой области ИК-спектра, как правило, наблюдаются полосы, характеризующие валентные колебания оксидов и фторидов металлов [121]. Поскольку присутствие металлов может быть обусловлено деструкцией электродов, содержащих в данном случае железо, хром, никель, можно ожидать, что наблюдаемые в ИК-спектре образца, полученного на воздухе, полосы в области $600\text{-}450\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям Fe–O, (судя по процентному содержанию элементов в электроде) [122, 123] или Fe–F [124]. Максимум полосы находится на 560 см^{-1} , эта полоса, скорее всего, отвечает валентному колебанию Fe–O в оксидах железа [121-123]. Заметим, что в ИК-спектре образца, полученного в аргоне, данные полосы в обсуждаемой области практически не просматриваются, но присутствует набор полос, характеризующих колебания ПТФЭ (1211 и 1154 см^{-1}) и сажи (1470 см^{-1}). Это говорит об отсутствии оксидов или фторидов металлов в составе образующихся

частиц, подтверждая данные СЭМ, что в атмосфере аргона разрушения электрода не происходит. Другой причиной отсутствия полос в данной области может быть большое количество сажи, покрывающей частицы образца, что в существенной мере ухудшает качество ИК-спектра. Так как при подготовке образца для съемок на ИК спектрометре используется KBr, адсорбирующий воду из атмосферы, то на ИК-спектре образца присутствует полоса в районе 1630 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям -OH групп воды.

Возвращаясь к приведенным выше данным, можно предположить, что цепочечные структуры, наблюдаемые при исследовании морфологии образца, полученного в аргоне, относятся к фрагментам ПТФЭ. Однако, согласно таблице 7, эти фрагменты содержат избыток атомов углерода. В составе молекул ПТФЭ углерода должно быть меньше, чем фтора, как минимум в два раза. Кроме того, в цепочечных структурах, согласно ЭДС данным, присутствует некоторое количество кислорода. Из сказанного следует, что образец, полученный в атмосфере аргона, составлен из обугленных и окисленных фрагментов надмолекулярных цепочечных структур ПТФЭ. Обугленность структур следует из данных ИК-спектра (рисунок 4.7), где присутствует, как упоминалось выше, характерный сигнал в районе 1470 см^{-1} , относимый к колебаниям окисленной сажи. Цепочечные структуры имеют пористое строение (рисунок 4.3б), размеры пор менее 2 нм. На СПЭМ снимках хорошо прописываются волокнистые структуры шириной 1 нм. Возможно, это электронно-микроскопическое изображение фрагментов молекул ПТФЭ.

На рентгенограммах обсуждаемых образцов (рисунок 4.8) не просматривается рефлексов, характерных для кристаллического политетрафторэтилена ($2\theta=18^\circ$). Это обусловлено несколькими причинами: модифицированные формы ПТФЭ, полученные и на воздухе, и в аргоне, рентгеноаморфны, рефлексы кристаллического ПТФЭ скрываются под широким гало, обусловленного присутствием большого количества сажи, причина отсутствия рефлексов ПТФЭ связана с наноразмерностью этих образований. Из представленных выше данных следует, что могут иметь место все три причины.

Следует отметить, что для образца, полученного на воздухе, РФА анализ дает наличие в образце фаз, изоструктурных фазам FeF_2 и FeF_3 , но не показывает известных фаз оксида или оксифторида железа.

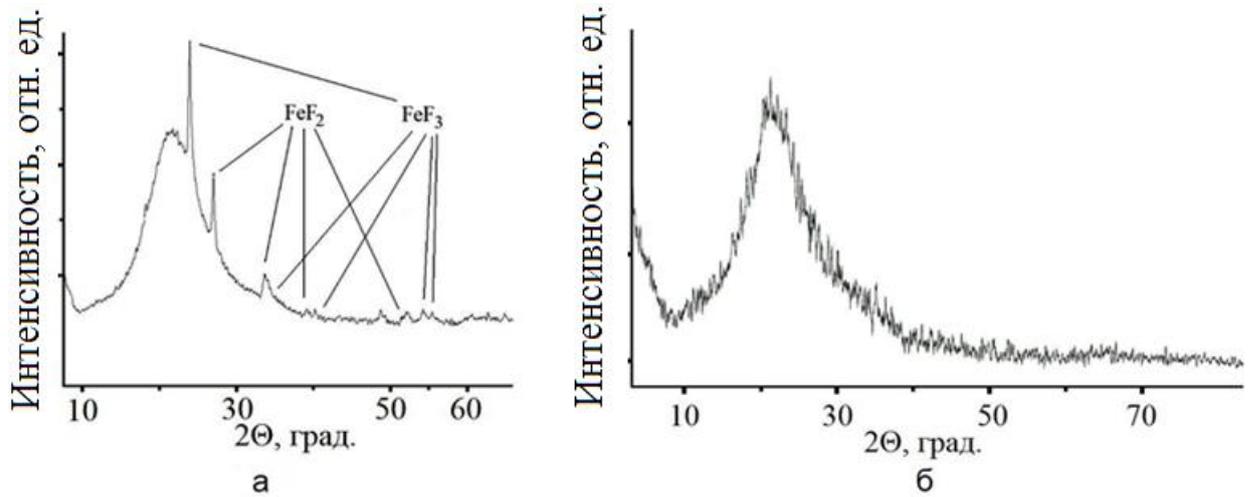


Рисунок 4.8 – Дифрактограммы образцов $53\text{Fe}22\text{C}17\text{Cr}7\text{Ni}$, полученных: а – на воздухе, б – в аргоне

Некоторый свет на создавшуюся ситуацию проливают результаты исследования методом РФЭС образца, полученного на воздухе (таблица 8, рисунок 4.9а). Как видно из таблицы 8, состав поверхностного слоя образца (толщиной 2-3 нм) характеризуется наличием углерода, кислорода, хрома, железа и фтора.

Это согласуется с данными метода ЭДС для кристаллитов образца, полученного на воздухе. Углерод входит в состав CF_3 , CF_2 , C-F, C-O, C-C групп, (рисунок 4.9). Преобладание CF_3 -групп, возможно, обусловлено высокой дисперсностью вещества, состоящего в большей мере из непротяженных фрагментов ПТФЭ с данными концевыми группами. О наличии фторированного углерода свидетельствует и рентгеноэлектронный спектр F, в котором наблюдается соответствующая полоса с $E_{\text{св}}=689,8$ эВ (таблица 8). Вторая полоса данного спектра с $E_{\text{св}}=686,5$ эВ соответствует фторидам или оксифторидам металлов, а именно, соединениям железа, которым также отвечает полоса 716,5 эВ в спектре Fe, и хрома ($E_{\text{св}} = 579,6$ эВ) (таблица 8). Кроме этого в спектре

фиксируется и слабая полоса Ni, содержание которого незначительно (около 1 ат. %), а состояние, вероятно, подобно состоянию фторированного железа.

Таблица 8 – Содержание элементов (ат. %) и возможные виды химических связей для образца 53Fe22C17Cr7Ni, полученного на воздухе

Элемент	$E_{св}$, эВ	Содерж., ат.%	Вид связи
Ni	860,0	1,0	NiF_x
Fe	716,5	4,1	FeF_3 , FeF_2
F	689,8	22,8	CF_x
	686,5	31,9	MF_x , $M(OH)_x$
O	533,0	7,7	ОН
	531,0	7,6	МО, MOF
Cr	579,6	4,9	Cr_2O_3 , CrF_3
C	293,0	7,1	$-CF_3$
	291,1	1,9	CF_2-CF_2
	290,0	1,7	CH_2-CF_2
	288,0	1,6	CHF-CHF
	286,5	2,6	CH_2-CHF , $-CO$
	285,0	3,0	C-C

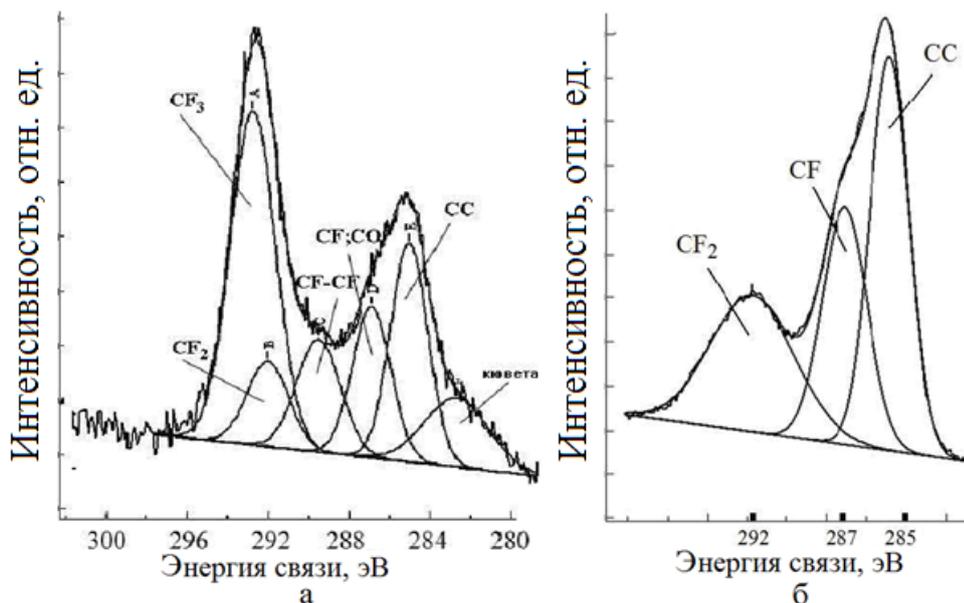


Рисунок 4.9 – Рентгеноэлектронные C1s-спектры образцов 53Fe22C17Cr7Ni, полученных: на воздухе (а) и в атмосфере аргона (б)

Таким образом, сопоставление полученных РФА, ИК, РФЭС и ЭДС данных указывает, что образец, полученный на воздухе, в своей массе содержит трифторид железа FeF_3 , дифторид железа FeF_2 , фториды хрома и никеля, ПТФЭ, углерод в разных степенях фторированный и окисленный, алифатический углерод (сажу).

Содержащиеся в образце, полученном на воздухе, нанокристаллиты состоят в основной массе из соединений элементов С, F, O (фрагментов молекул ПТФЭ, фторированного углерода, сажи) и вкраплений оксидов, фторидов железа, размеры которых равны 1-5 нм.

В образце, полученном в атмосфере аргона, по данным РФЭС присутствует углерод в составе CF_2 , C-F, C-O, C-C групп (пики при 291,91 эВ, 287,24 эВ, 285 эВ, соответственно) (рисунок 4.9б). Это согласуется со сделанным выше выводом о том, что образец, полученный в атмосфере аргона, составлен из обугленных и окисленных фрагментов надмолекулярных цепочечных структур ПТФЭ. В образце, полученном в атмосфере аргона, методом РФЭС не обнаружено углерода в составе групп CF_3 . Возможно, это обусловлено тем, что вещество состоит из протяженных фрагментов ПТФЭ.

Цепочечные структуры обоих образцов имеют одинаковый элементный состав и вид и получаются аналогичным образом - при разрушении ПТФЭ. Надо полагать, что в обоих случаях они являются частично окисленными фрагментами надмолекулярных структур ПТФЭ.

Нанодисперсная часть образца, полученного на воздухе, состоящая из С, O, F (таблица 7), может быть отнесена к фторированной саже. Наиболее вероятно, она образовалась при максимально возможной деструкции молекул ПТФЭ.

4.1.2 Структура и магнитные свойства образца 83Fe17C

Исследование молекулярного строения

В ходе плазменной обработки ПТФЭ с использованием электродов состава Fe – 83 мас. % и C – 17 мас. %, так же как и в описанном выше случае, образуется

легко слипающийся порошок светло коричневого цвета. Анализ данных РФА показал, что дифрактограмма исследуемого порошка (рисунок 4.10) свидетельствует о наличии трифторида железа (FeF_3), оксифторида железа (FeOF) и политетрафторэтилена.

Из данных, полученных методом РФЭС (таблица 9), следует, что анализируемый образец содержит в своем составе железо, фтор, кислород, углерод, причём атомы каждого из этих элементов имеют по несколько различных химических состояний. Например, в спектре С можно выделить как минимум три компоненты, отвечающих разной степени “фторированности” углерода (таблица 9). Исходя из интегральных интенсивностей пиков, было рассчитано относительное содержание элементов, участвующих в определённых химических связях (таблица 10).

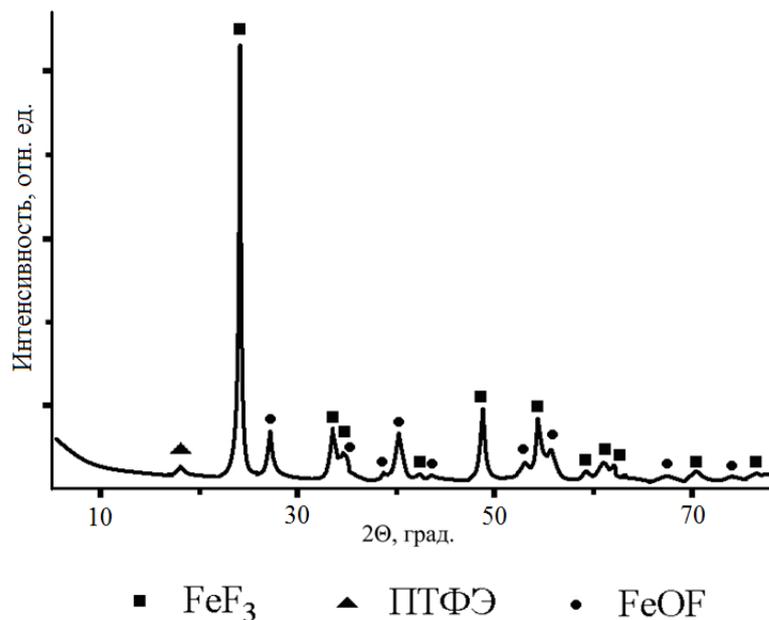


Рисунок 4.10 – Спектр РФА образца 83Fe17C

Из полученных данных следует, что железо находится в двух разных соединениях. Первое - фторированное, аналогичное FeF_3 , второе - окисленное, подобное FeOОН или фторокисленное в составе оксофторкомплексов. Атомы фтора, судя по полученным данным, находятся в составе сопряженных CF_2 -групп, в частично фторированных либо окисленных цепях и в составе FeF_3 . Кислород большей частью металлооксидный, меньшей - гидроксильного рода

или связанный с углеродом. Состояния углерода коррелируют с состояниями фтора: половина его находится в протяженных CF_2 -цепях, около 20% – в составе частично фторированных цепей и 30 % - в составе алифатических соединений.

Таблица 9 – Содержание элементов и возможные виды химических связей [125] образца 83Fe17C

	Fe		F			O		C		
$E_{\text{св}}$, эВ	715,3	712,1	688,6	686,7	685,9	532,4	530,7	292	289	285
Ат. %	7	4	22	15	26	4	6	8	3	5
Вид связи	Fe-F ₃	FeOOH, Fe-OF	C-F ₂	C-F	Fe-F ₃ , FeO-F	O-H, C-O	FeOOH, FeOF	C-F ₂	C-F, C-O	C-C, C-H

Следует отметить, что данные РФЭС согласуются с результатами РФА. Выявленные в порошке методом РФЭС связи Fe-F в составе FeF_3 отвечают РФА о наличии в веществе кристаллического FeF_3 ; связи Fe-O присутствуют в оксофторкомплексах FeOF; связи $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ являются основными связями, образующими молекулярные цепочки ПТФЭ. Присутствие в образце алифатического углерода, равно как и группировок $-\text{CF}_2-$ в цепях ПТФЭ, подтверждается данными ИК спектроскопии. В ИК-спектре исследуемого порошка (рисунок 4.11) хорошо видны полосы с максимумами при 1229 см^{-1} и 1160 см^{-1} , характерные для валентных колебаний CF_2 в ПТФЭ [109], и широкая, хотя и малоинтенсивная, полоса в области $1300-1450 \text{ см}^{-1}$, соответствующая, как известно [126], валентным колебаниям C-C и C-O связей в алифатическом углероде. Наиболее интенсивная полоса в ИК-спектре исследуемого образца располагается в области $650-450 \text{ см}^{-1}$. Область расположения и несимметричность формы полосы дают основание предположить присутствие в составе образца фторида, скорее всего трифторида, и оксифторида железа. Это согласуется с данными РФА и РФЭС о наличии в составе вещества FeF_3 и FeOF. Сложный контур полосы предполагает суперпозицию трех полос. Максимум наиболее

интенсивной полосы имеет значение 559 см^{-1} , что типично не для фторидных (480 см^{-1}), а для оксифторидных и оксидных форм железа [122-124]. Однако имеются данные, что в некоторых случаях, например, в ИК-спектрах стекол на основе FeF_3 , полосы, соответствующие колебаниям Fe-F , вследствие формирования мостиковых структур (полагают авторы [124]) смещены до 600 см^{-1} . Не исключено, что в эту же область в ИК-спектрах дают вклад полосы, соответствующие колебаниям оксидов железа.

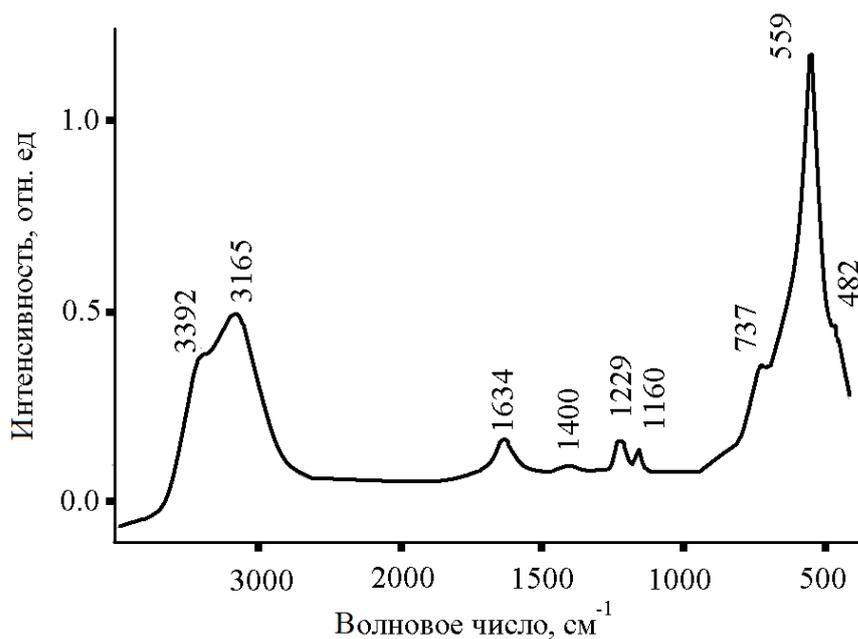


Рисунок 4.11 – ИК-спектр образца 83Fe17C

Известен также эффект сдвига частот валентных колебаний химических связей в высокочастотную область в ИК-спектрах наночастиц по сравнению с объёмным материалом [122]. Этот эффект продемонстрирован в работе [122] на примере наноксидов Fe_3O_4 . Нет оснований полагать, что он невозможен для нанофторидов, так как является общим следствием разрушения большого числа межатомных связей на поверхности наночастиц предельных размеров [122].

Морфология образца 83Fe17C

Изучение морфологии методом СЭМ показало, что в его общей массе выделяются четыре различных морфологических типа построения частиц.

Ограниченные частицы (нанокристаллиты)

Частицы размерами 20-200 нм – нанокристаллиты (рисунок 4.12)

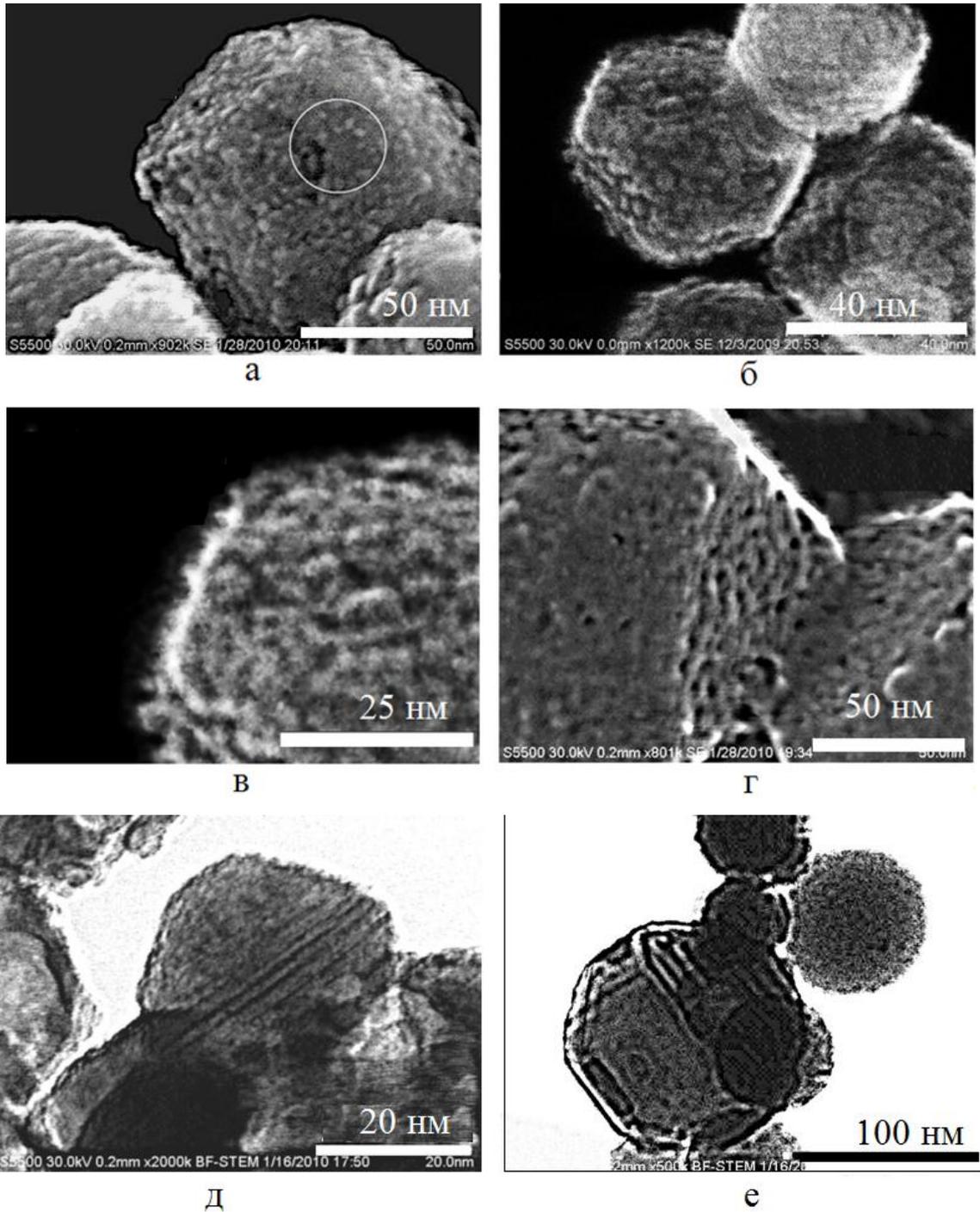


Рисунок 4.12 – СЭМ (а, б, в, г, з) и СПЭМ (д, е, ж) изображения частиц образца $83\text{Fe}17\text{C}$; изображение (и) получено после цифровой фильтрации изображения (з). На (а) выделена круговая область, в которой проводился ЭДС анализ

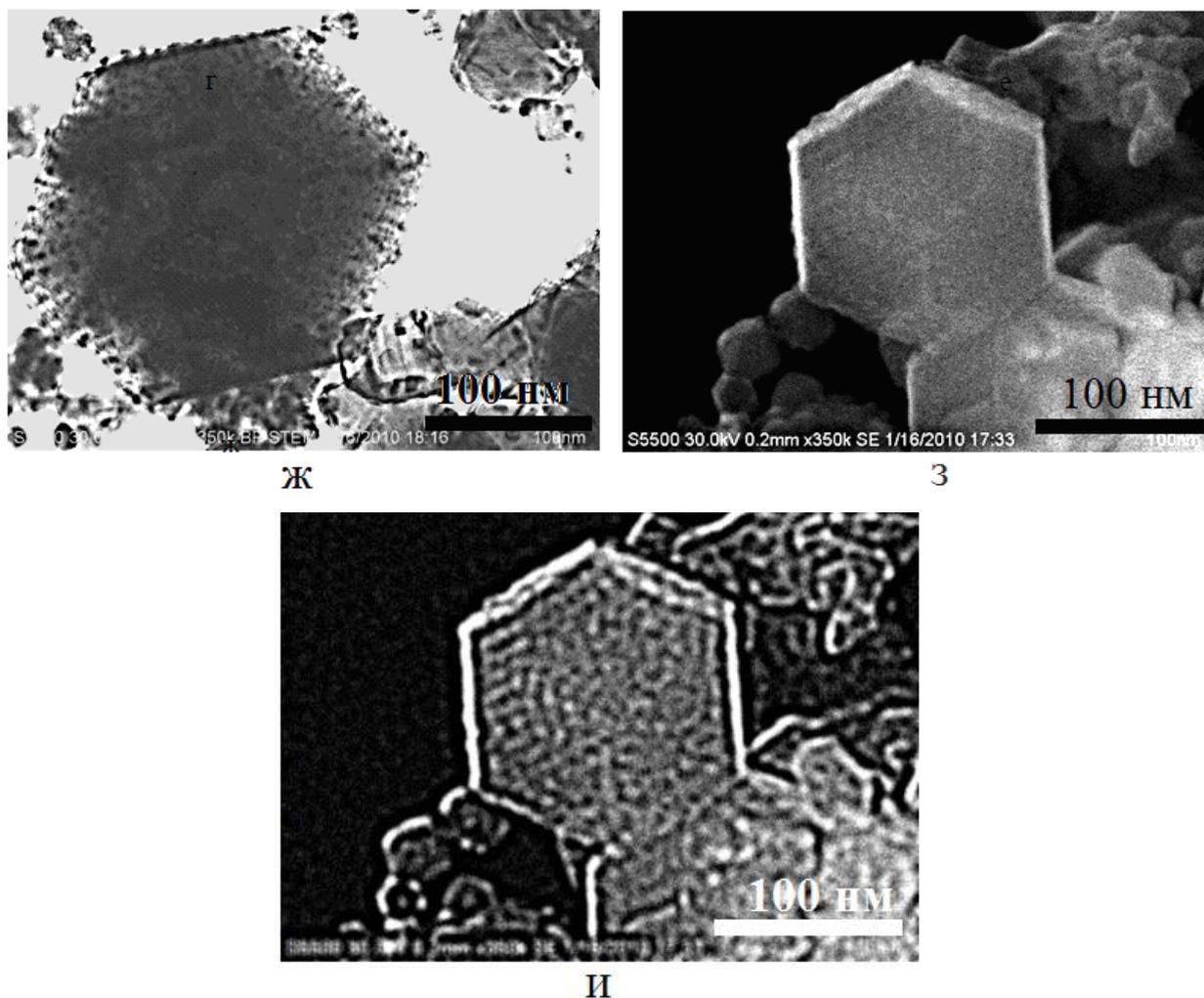


Рисунок 4.12 – продолжение

При больших увеличениях на СЭМ и СПЭМ видно, что частицы обладают сложным внешним и внутренним устройством. На снимках СЭМ обсуждаемые нанокристаллиты выглядят собранными из более мелких наночастиц размерами 2-5 нм (рисунок 4.12а,б,в,г), просматривается слоистое строение нанокристаллитов. Слои хорошо проявляются на снимках СПЭМ - рисунок 4.12д, рисунок 4.12е. Толщина слоёв 1-5 нм. На поверхности нанокристаллитов присутствуют поры диаметром 1-5 нм – рисунок 4.12в, г.

Данные ЭДС, полученные в локальных областях, показывают, что в химический состав нанокристаллитов входят (рисунок 4.12а) элементы Fe, F, C, O (таблица 10). Это можно объяснить неравномерным распределением соединений металлов по объему кристаллитов.

Таблица 10– Содержание элементов в нанокристаллите, измеренное методом ЭДС в области, выделенной на рисунке 4.12а

Элемент	Содержание, ат. %	Погрешность
C	24	± 3
O	5,9	± 0,9
F	64	± 8
Fe	5,73	± 0,07

Из данных РФА, РФЭС и ИК следует, что железо входит в нанокристаллиты в виде FeF_3 и FeOF . Обращает на себя внимание малое содержание железа. Это означает, что нанокристаллиты составлены в основном из соединений углерода с фтором и кислородом, а соединения железа входят в такую матрицу в виде малых включений. Данные включения в виде вкраплений размерами 2-5 нм наблюдались на просвет в режиме СПЭМ – рисунок 4.12ж. С другой стороны, содержание фтора в нанокристаллитах велико, и не исключено, что нанокристаллиты составляют преимущественно молекулы ПТФЭ, о большом содержании которых в общей массе вещества указывают данные РФЭС. Действительно, даже если считать, что все железо входит в объём нанокристалла в виде FeF_3 , то по данным таблицы 10 фтора по отношению к углероду остается достаточно для того, чтобы задействовать большую часть углерода в цепочки ПТФЭ ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$). В пользу этого говорит тот факт, что на изображениях нанокристаллитов со стороны чистой поверхности (не скрытой рыхлым слоем более мелких наночастиц) (рисунок 4.12з) и особенно после цифровой фильтрации (рисунок 4.12и) хорошо видны цепочки, состоящие из звеньев диаметром 5 нм. Известно, что цепочечные структуры могут образовывать длинные (составленные из многих тысяч звеньев) молекулы полимеров [127]. В цепях чередуются кристаллические и аморфные области [1]. Элементарные слои полимерных кристаллов образуются из таких упакованных цепочек. По-видимому, именно такая упаковка отображена на изображении (рисунок 4.12е), полученном в просвечивающем режиме.

Ожидаемые размеры кристаллических областей в цепочках, согласно [127], составляют 10-15 нм, это сопоставимо с шириной в 5 нм обнаруженных в нашем случае структур. Толщина слоев в изучаемых нанокристаллах – 5 нм и менее. По-видимому, в слои в нанокристаллитах укладываются молекулы полимера, в рассматриваемом случае – молекулы ПТФЭ.

Таким образом, исходя из проведенного исследования можно утверждать, что нанокристаллиты являются композитами частиц фторидов и оксифторидов железа, политетрафторэтилена, алифатического, фторированного и окисленного углерода.

Другой вид частиц, обнаруженных в образце 83Fe17C – сферические наночастицы (наносферолиты) диаметром 30-50 нм (рисунок 4.13). Наносферолиты (рисунок 4.13) структурированы более мелкими образованиями, которые выглядят как частицы диаметром около 2 нм и волокнистые объекты такой же толщины. На поверхности сферолитов присутствуют поры диаметром около 2 нм. Наблюдения на просвет более плотного кристаллического ядра не обнаруживают, но просматриваются более плотные вкрапления размером 2-5 нм. Метод ЭДС дает типичный состав сферолитов, приведенный в таблице 11.

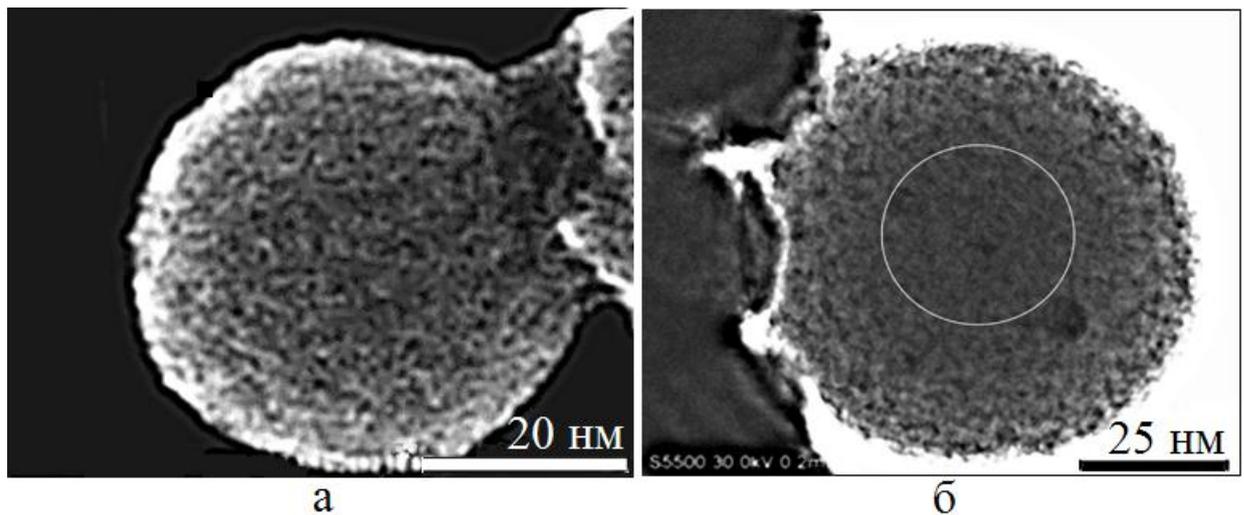


Рисунок 4.13 – СЭМ (а) и СПЭМ (б) изображения сферолитов в образце 83Fe17C, на (б) выделена круговая область, в которой проводился ЭДС анализ

Таблица 11 – Содержание элементов в наносферолите, измеренное методом ЭДС в области, выделенной на рисунке 4.13б.

Элемент	Содержание, ат. %	Погрешность
C	16	±3
O	20,1	±0,6
F	61	±3
Fe	2,67	±0,05

Как видно из таблицы 11, элементный состав сферолитов такой же, как у кристаллитов. Вероятно, и природа их близка. Известно, что фторопластовый материал может собираться в сферолитные наногранулы. Изображения гранулы фторопласта сферолитного вида приведены в [128] и имеют общий вид, аналогичный представленному на рисунке 4.14. В рассматриваемом случае сферолиты - это гранулы, составленные из фторопластовых молекул и их разрушенных и окисленных фрагментов, с включениями фторидов и оксифторидов железа.

Третий тип наноструктур, обнаруженных в образце 83Fe17C, цепочечные структуры, составленные из блоков шириной ~ 50-100 нм (рисунок 4.14а, 4.14б). Измеренный элементный состав приведен в таблице 12. Надмолекулярные структуры схожего вида присутствуют в исходном ПТФЭ (рисунок 4.14в, 4.14г). При больших увеличениях видно, что наблюдаемые в порошке цепочечные структуры составлены, в свою очередь, из блочных структур с размерами блоков около 1-2 нм и усеяны порами таких же размеров. По-видимому, цепочечные образования, наблюдаемые в порошке, это – дефектные структуры, оставшиеся от не полностью разрушенных надмолекулярных структур ПТФЭ; согласно данным таблицы 12, сильно обугленных и частично окисленных.

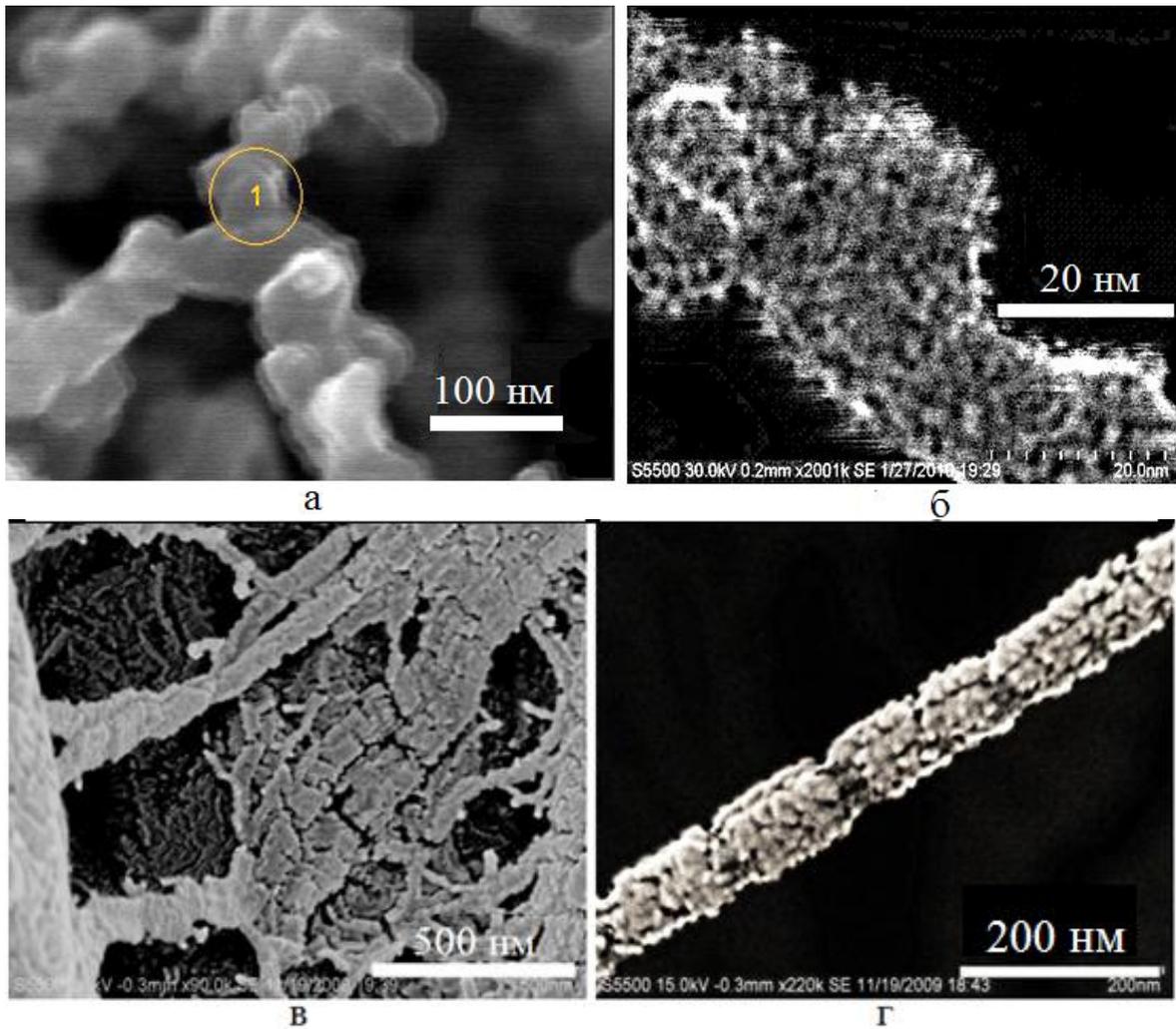


Рисунок 4.14 – СЭМ изображения цепочечных структур в образце (а, б) и в ПТФЭ (в, г)

Таблица 12 – Содержание элементов в цепочечной структуре, измеренное методом ЭДС в области, выделенной на рисунке 4.14а

Элемент	Содержание, ат. %	Погрешность
C	77,3	±0,5
O	0,19	±0,06
F	22,5	±0,5

Четвертый тип обнаруженных наноструктур – нанодисперсная составляющая в виде «облака», состоящего из агломерата наночастиц размерами 1-2 нм и покрывающего более крупные и плотные наночастицы (рисунок 4.15). Элементный состав тонкой структуры приведён в таблице 13.

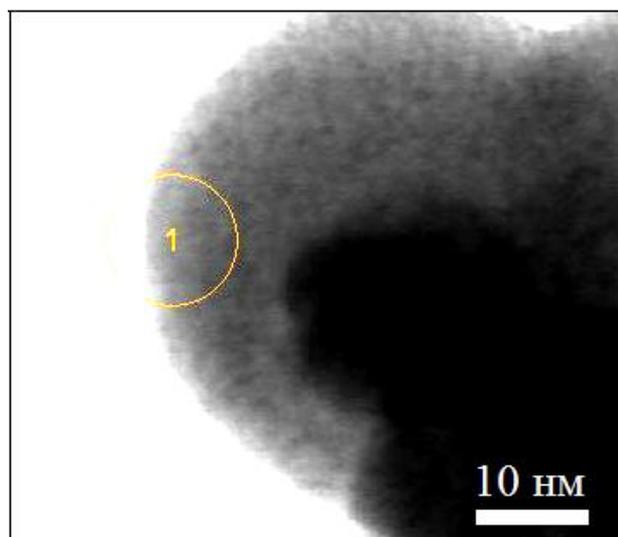


Рисунок 4.15 – СПЭМ изображение нанодисперсной составляющей образца $83\text{Fe}17\text{C}$. Окружностью выделена область, в которой проводился ЭДС анализ

Таблица 13 – Содержание элементов в нанодисперсном веществе, измеренное методом ЭДС, в области, выделенной на рисунке 4.15.

Элемент	Содержание, ат. %	Погрешность
С	86,5	$\pm 1,8$
F	13,5	$\pm 1,3$

Вероятно, нанодисперсное вещество – это фторированная форма углерода (фторированная сажа), образующаяся при сильной деструкции ПТФЭ.

Магнитные свойства образца $83\text{Fe}17\text{C}$

Поскольку данные ЭДС указывают на то, что в полученном порошке содержится железо, это предполагает наличие магнитных свойств у данного материала [129]. Для проверки этого предположения были проведены исследования магнитных свойств на СКВИД магнетометре.

Температурные зависимости намагниченности, полученные с помощью ZFC и FC методик, показаны на рисунке 4.16. Вид этих кривых характерен для материалов, проявляющих суперпарамагнитные свойства [129, 130], за исключением того, что кривые после пересечения при температуре 270 К снова расходятся и ZFC – кривая проходит выше FC – кривой. Затем при температуре 330 К эти кривые снова совпадают. Такое поведение ZFC – кривой можно объяснить некоторой изначально присутствовавшей остаточной намагниченностью образца. Полученный вид температурных зависимостей, а также выше приведенное соображение относительно разного хода кривых в области температур 270 – 330 К, позволяет утверждать, что температура необратимости T_n располагается не ниже 270 К. Температура необратимости – температура начала блокировки магнитного момента у частиц образца, имеющих большой размер; за T_n обычно принимают точку пересечения кривых FC и ZFC, после которой при более высоких температурах они совпадают.

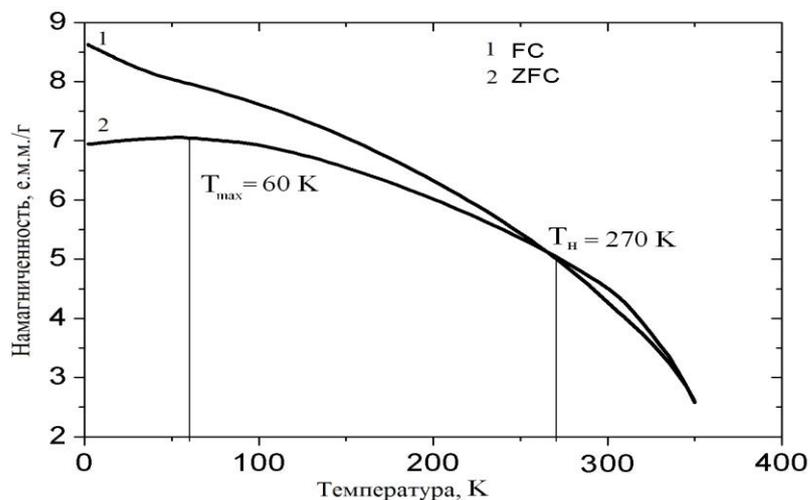


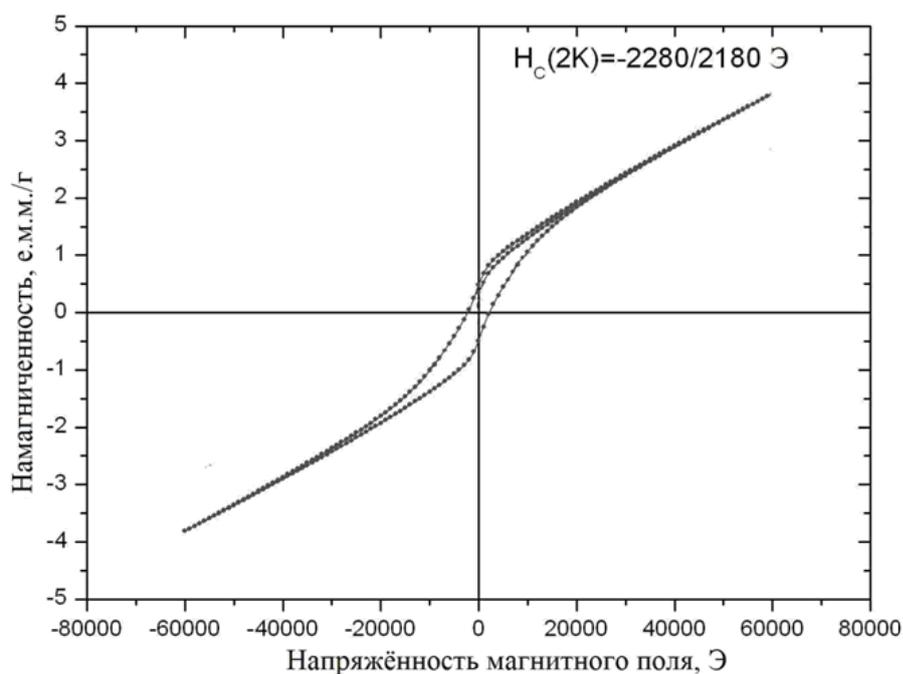
Рисунок 4.16 – FC и ZFC зависимости намагниченности образца 83Fe17C от температуры

Другой характерной точкой на ZFC – кривой является температура T_{max} , которую определяют по максимуму на кривой; в рассматриваемом случае $T_{max} = 55 \pm 5$ К. Температуру T_{max} часто отождествляют со средней температурой блокировки [129], при которой большая часть магнитных частиц, имеющих

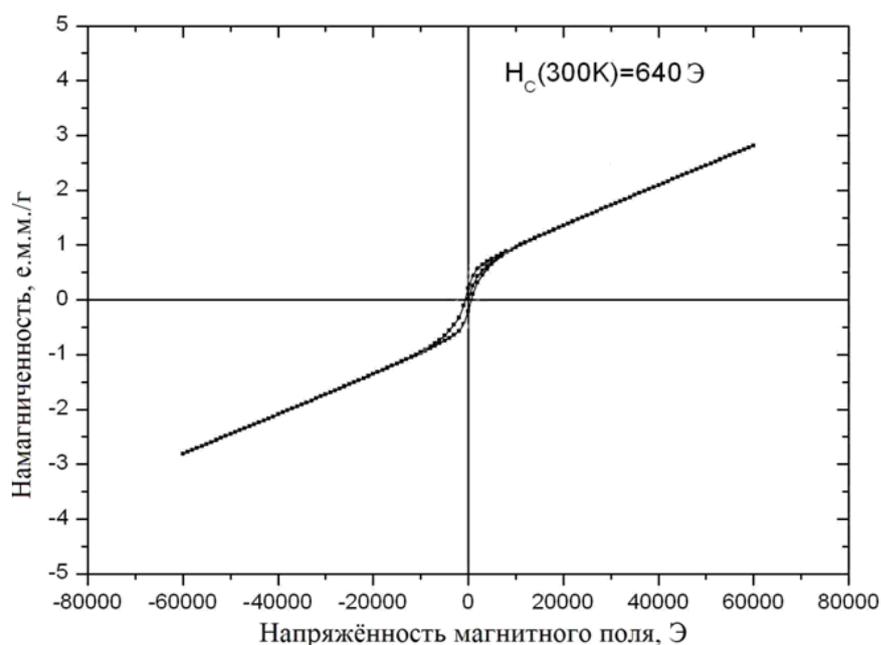
различный размер, переходит в состояние с блокировкой магнитного момента. Имеющее место на рисунке 4.16 размытие области максимума указывает на значительный разброс частиц по размерам. Таким образом, исходя из данных магнитных измерений, а также из РФА, ИК, СЭМ данных, мы можем сделать вывод, что исследованный композитный материал содержит магнитоактивные частицы, различающиеся по размерам и составу.

На рисунке 4.17 представлены зависимости намагниченности образца от поля, полученные при температуре 2 и 300 К. Кривые перемагничивания не достигают насыщения даже в высоких полях (60 кЭ). Следует отметить смещение низкотемпературной петли гистерезиса в область отрицательных полей (рисунок 4.17а). Присутствие такого смещения указывает на наличие в изученном материале обменного взаимодействия типа ФМ (ферромагнетик) – АФМ (антиферромагнетик) / ФиМ (ферримагнетик) [131]. Это позволяет сделать предположение о строении магнитоактивных частиц, содержащихся в исследованном композите, согласно которому частица состоит из ферромагнитного ядра и антиферромагнитной или ферримагнитной оболочки. Это предположение косвенно подтверждается данными РФА и ИК – спектроскопии о наличии в образце различных соединений железа.

Полученные данные показывают, что уже при комнатной температуре значение коэрцитивной силы достаточно велико (640 Э) (рисунок 4.17б), что позволяет отнести материал к магнитотвердым. Понижение температуры до 2 К приводит к увеличению коэрцитивной силы приблизительно в три раза (≈ 2200 Э) (рисунок 4.17а). Наличие большой коэрцитивной силы при комнатной температуре может свидетельствовать как о существовании суперпарамагнитных частиц с температурой блокировки выше 300 К, так и о наличии в изученном материале достаточно крупных однодоменных частиц, обладающих, как известно, более высокими, по сравнению с многодоменными частицами, значениями коэрцитивной силы [129]. Значительное увеличение коэрцитивной силы с понижением температуры можно объяснить переходом суперпарамагнитных частиц в заблокированное состояние.



а



б

Рисунок 4.17 – Кривые перемангничивания образца $83\text{Fe}17\text{C}$, записанные при разных температурах (а - 2К, б - 300К)

Были исследованы строение и магнитные свойства материала $83\text{Fe}17\text{C}$ после его прокаливании на воздухе при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. После отжига наночастицы порошка приобретают оплывшие формы (рисунок 4.18), обладают сложным строением поверхности.

Данные РФА указывают на наличие в композите гематита (рисунок 4.19). Согласно данным локальной энергодисперсионной спектроскопии в наночастицах содержится около 25 мас. % углерода (Fe – $42,7 \pm 1,7$ мас. % , O – $32,7 \pm 1,5$ мас. % , C – $24,6 \pm 2,2$ мас. %).

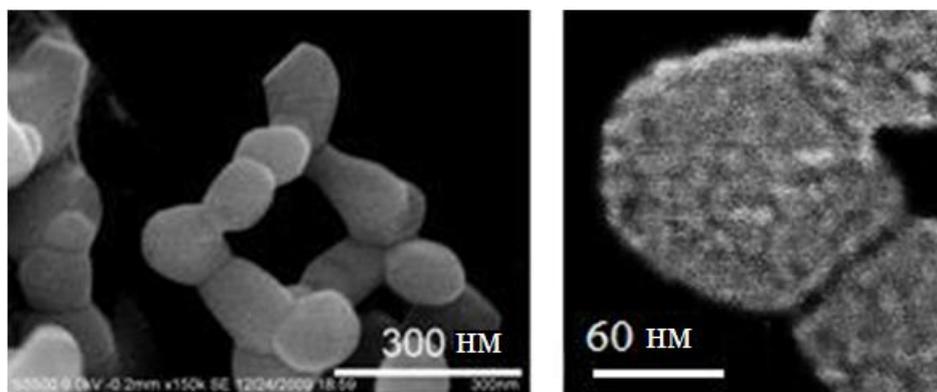


Рисунок 4.18 – СЭМ изображения частиц образца $83\text{Fe}17\text{C}$, прокалённого при $850\text{ }^\circ\text{C}$, записанные при различных увеличениях

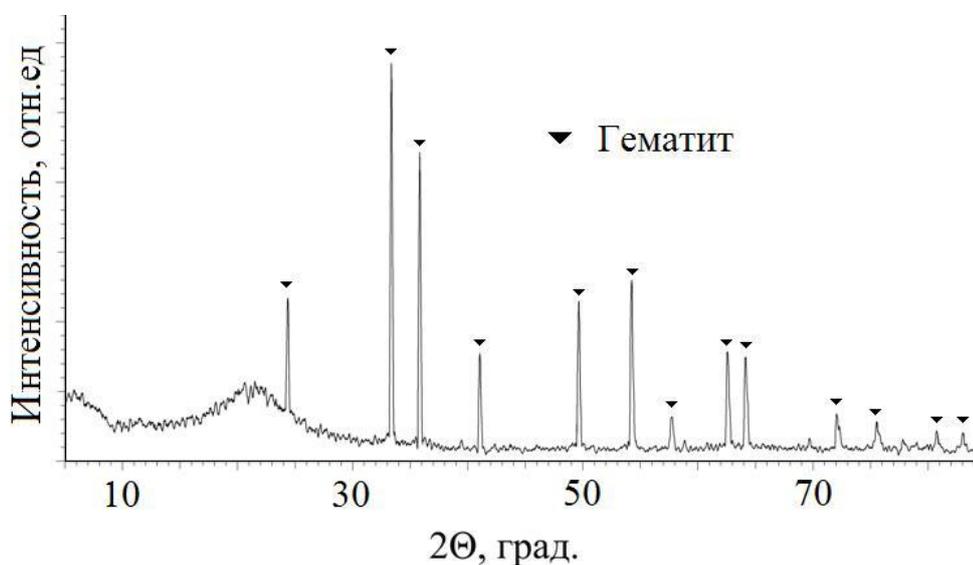


Рисунок 4.19 – Спектр РФА прокалённого при $850\text{ }^\circ\text{C}$ образца $83\text{Fe}17\text{C}$

На рисунке 4.20 приведена температурная зависимость намагниченности, полученная в постоянном магнитном поле 500 Э. Как видно из представленных данных, в области 240 К в исследованном композитном материале происходит фазовый переход. Вид температурной кривой и температура фазового перехода

позволяют отнести его к переходу Морины, характерному для гематита [132]. Небольшую остаточную намагниченность, оставшуюся после фазового перехода, а также некоторое уменьшение температуры Морины можно связать с наличием в образце магнитных примесей (оксидов железа), не относящихся к гематиту.

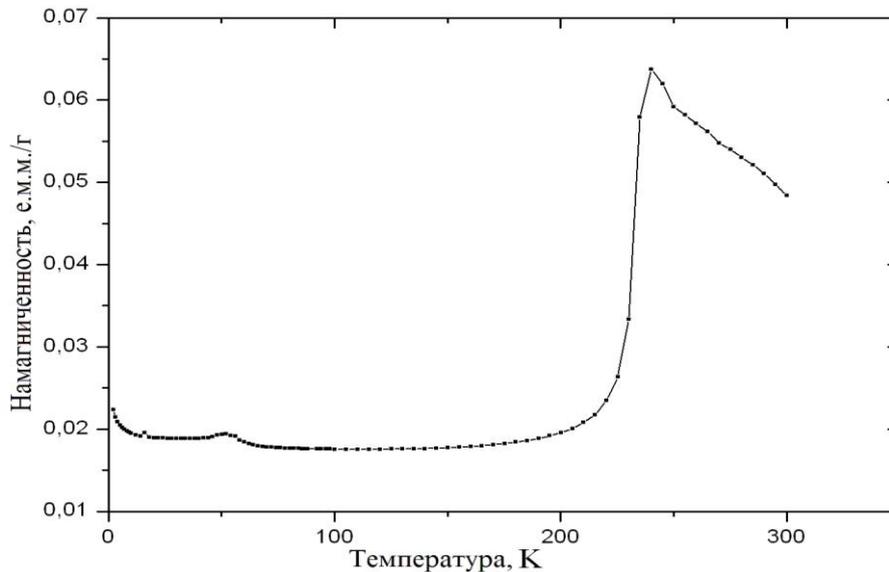


Рисунок 4.20 – Зависимость намагниченности прокаленного при 850 °C образца 83Fe17C от температуры во внешнем поле 500 Э

На рисунке 4.21 представлены полевые зависимости намагниченности, полученные при 2 К и 300 К. При комнатной температуре значение коэрцитивной силы равно 1600 Э. При 2 К значение $H_c = -335/103$ Э. Наблюдаемый при низкой температуре сдвиг петли гистерезиса по оси H в сторону отрицательных полей (см. вставку на рисунке 4.21a) свидетельствует о том, что в исследованном образце присутствует анизотропия, вызванная обменным взаимодействием типа ФМ – АФМ/ФиМ. Можно предположить, что это взаимодействие обуславливается присутствием не полностью отожденных частиц в материале.

Таким образом, если использовать в качестве электродов железосодержащие материалы, в плазме высоковольтного разряда может быть синтезирован композитный порошок, содержащий FeF_3 , оксофторкомплексы железа, молекулярные цепочки из $-CF_2-CF_2-$, алифатический углерод, фторированный углерод, окисленный углерод.

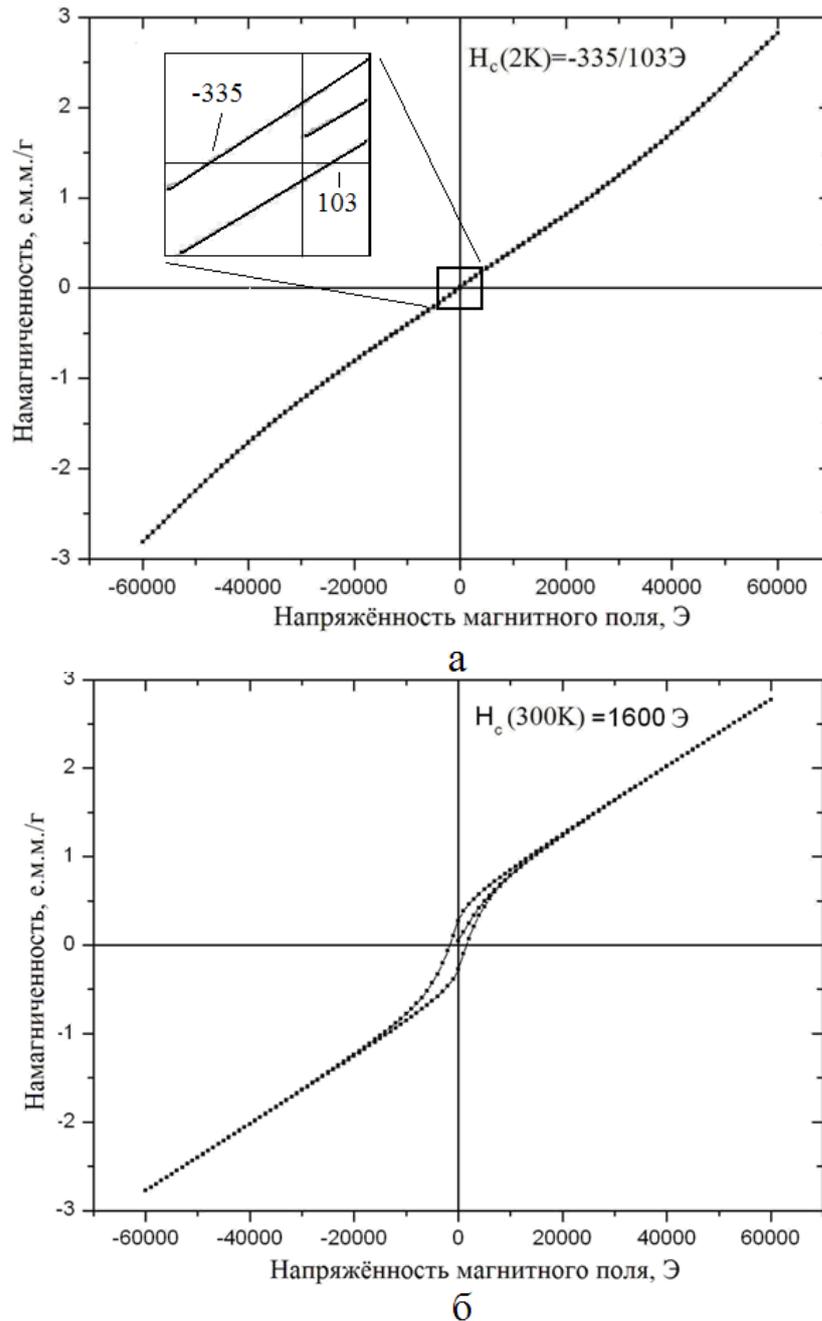


Рисунок 4.21 – Кривые перемагничивания прокаленного при 850 °С образца 83Fe17C, записанные при разных температурах (а - 2К, б - 300К)

В состав порошка входят нанокристаллиты, наносферолиты, цепочечные структуры, агломераты из частиц размером менее 2 нм.

Наиболее вероятная модель нанокристаллитов: дефектные кристаллиты, составленные из фторопластовых молекул и их разрушенных и окисленных фрагментов с включениями наночастиц фторидов и оксифторидов железа. Наиболее вероятная модель сферолитов: дефектные сферолиты, составленные из

фторопластовых молекул и их разрушенных и окисленных фрагментов, с включениями наночастиц фторидов и оксифторидов железа. Цепочечные структуры (нанопибриллы) являются дефектными надмолекулярными цепочечными структурами фторопласта с повышенным содержанием углерода. Нанодисперсная составляющая содержит углерод и фтор.

4.1.3 Строение образцов, полученных с титановыми и алюминиевыми электродами

В качестве титанового электрода использовали титановую проволоку диаметром 1,2 мм. В ходе деструкции происходило интенсивное разрушение электродов и вводимого между ними бруска ПТФЭ сечения $2 \times 2 \text{ мм}^2$. Продукт совместной деструкции ПТФЭ и электрода выходил из зоны плазмы в виде густого белого дыма и оседал на приемнике. Плотное порошковое покрытие, осевшее на приемник, имело желтовато-белый цвет. Заметим, что без ПТФЭ, помещенного в плазму, заметного разрушения титановых электродов и выхода дыма не наблюдалось.

На рентгенограммах продукта, снятого с приемника, идентифицируются диоксид титана (главным образом, в фазе анатаза) и TiOF_2 (рисунок 4.22).

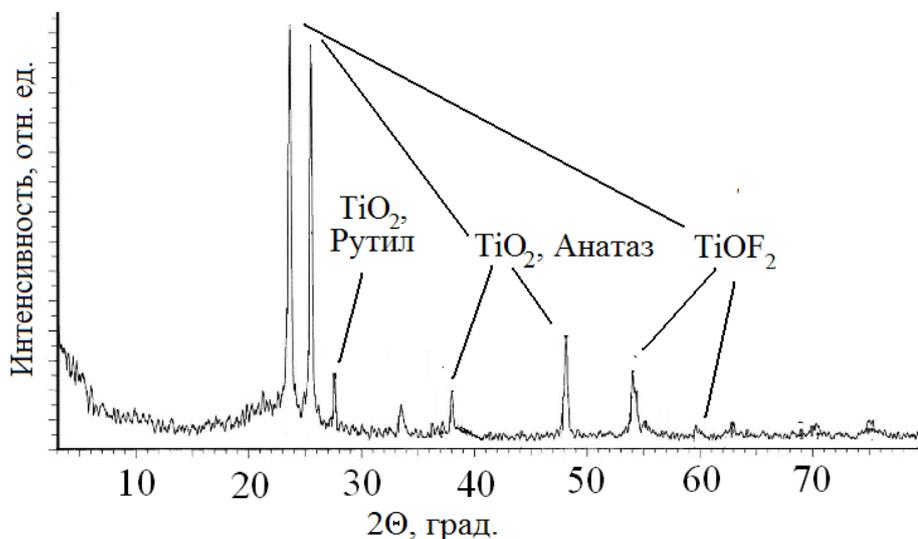


Рисунок 4.22 – Дифрактограмма продукта деструкции ПТФЭ и титановых электродов

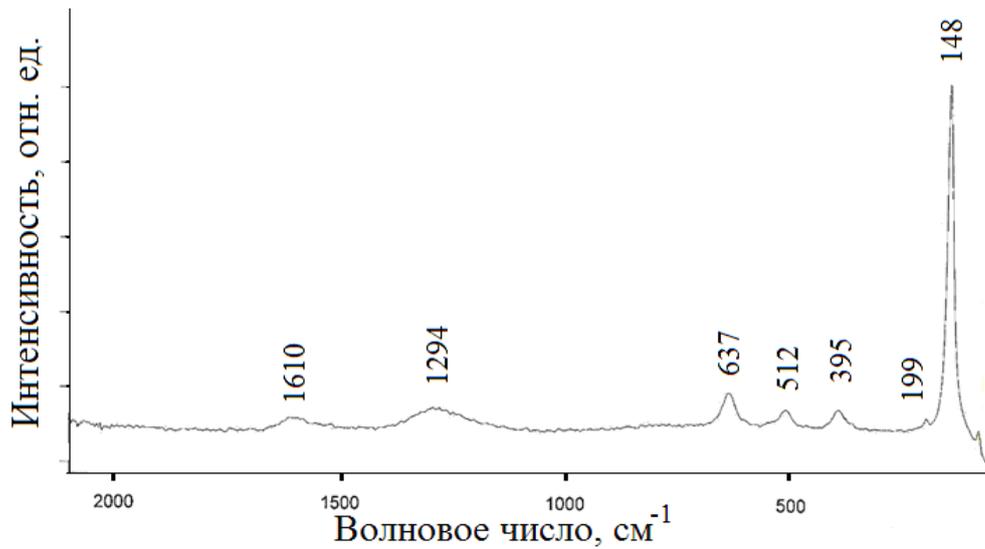


Рисунок 4.23 – Спектр КР продукта деструкции ПТФЭ и титановых электродов

В спектре КР (рисунок 4.23) присутствует набор линий (637 см^{-1} , 512 см^{-1} , 199 см^{-1} , 148 см^{-1}), характерных для TiO_2 , кристаллизованного в форме анатаза [109]. Кроме того, в спектрах КР присутствуют линии при 1610 см^{-1} и 1294 см^{-1} , отвечающие области сигналов от нанодисперсного углерода [109].

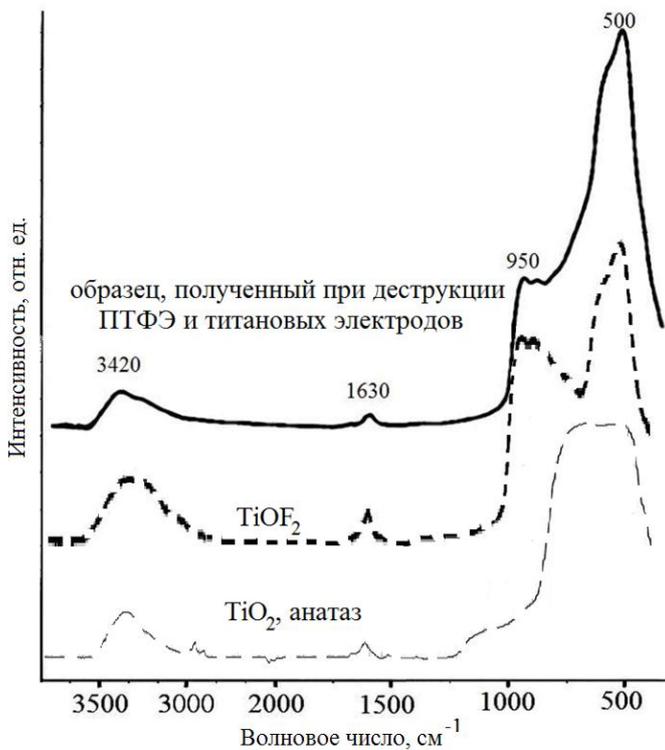


Рисунок 4.24 – ИК-спектр продукта деструкции ПТФЭ и титановых электродов

ИК-спектр полученного образца, как видно из рисунка 4.24, представляет суперпозицию спектров TiO_2 и TiOF_2 . Широкий пик в частотном диапазоне 400-800 см^{-1} соответствует колебаниям связей Ti-O и Ti-O-Ti в диоксиде титана [133] (в форме анатаза), обе полосы, характеризующие колебания Ti-F и Ti-O-Ti , в оксофториде титана при 500 см^{-1} и в области 800-1000 см^{-1} , присутствуют в ИК-спектре полученного образца [134].

Таким образом, из данных ИК, КР, РФА следует, что в плазме разряда происходит окисление и фторирование материала электродов (Ti) с образованием соединений TiOF_2 и TiO_2 [135]. Обнаруженный углерод, вероятно, образуется при разрушении звеньев ($-\text{CF}_2-$) полимерной цепочки ПТФЭ. А Ti из материала электродов взаимодействует с фтором из ПТФЭ и кислородом воздуха.

СЗМ данные указывают, что продукт деструкции ПТФЭ и титановых электродов составлен из частиц размером менее ~50 нм (рисунок 4.25).

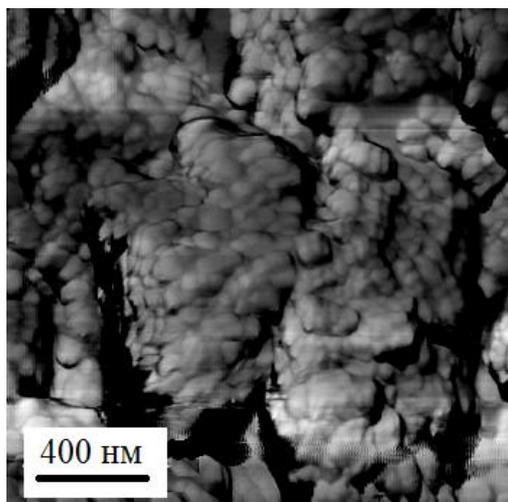


Рисунок 4.25 – СЗМ изображение продукта деструкции ПТФЭ и титановых электродов

После взбалтывания порошка в спирте и последующего отстаивания на дне пробирки образуется белый осадок. Над осадком жидкость бесцветна. При испарении жидкости на слюдяной подложке остается островковое покрытие (рисунок 4.26). Размеры частиц-островков менее 50 нм. Просматривается треугольная огранка частиц.

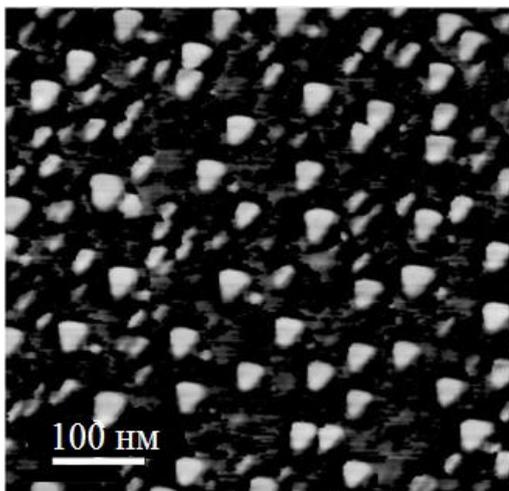


Рисунок 4.26 – СЗМ изображение высушенного на слюдяной подложке спиртового экстракта продукта деструкции ПТФЭ и титановых электродов

В случае использования в качестве электродов алюминиевой проволоки диаметром 1 мм (деструкция проводилась на воздухе) образовывалась плазма голубого цвета. СЗМ данные указывают, что образец составлен из наночастиц размерами 20-50 нм (рисунок 4.27). В ИК-спектре просматриваются линии, характеризующие ПТФЭ (1219 , 1159 , 545 см^{-1}), пик в области, отвечающей монозамещенным связям C–F (максимум при 1082 см^{-1}), и полосы в области (719 , 470 см^{-1}), где располагаются колебания оксидов (Al_2O_3) и фторидов (AlF_3) алюминия [121] (рисунок 4.28).

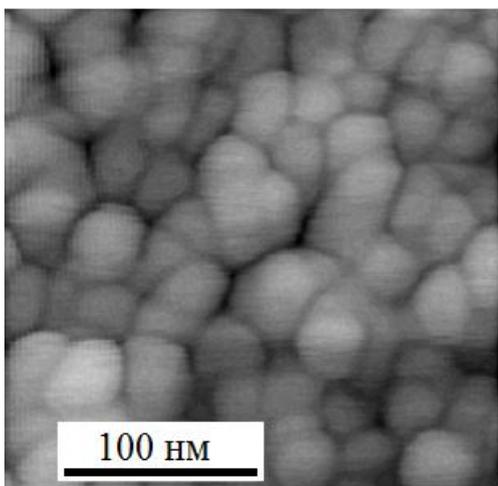


Рисунок 4.27 – СЗМ изображение продукта совместной деструкции ПТФЭ и алюминиевых электродов

Полученные данные показывают, что в плазме происходит окисление и фторирование материала электродов (Al), а также разрушение вводимого в плазму ПТФЭ с последующей полимеризацией и конденсацией на подложке.

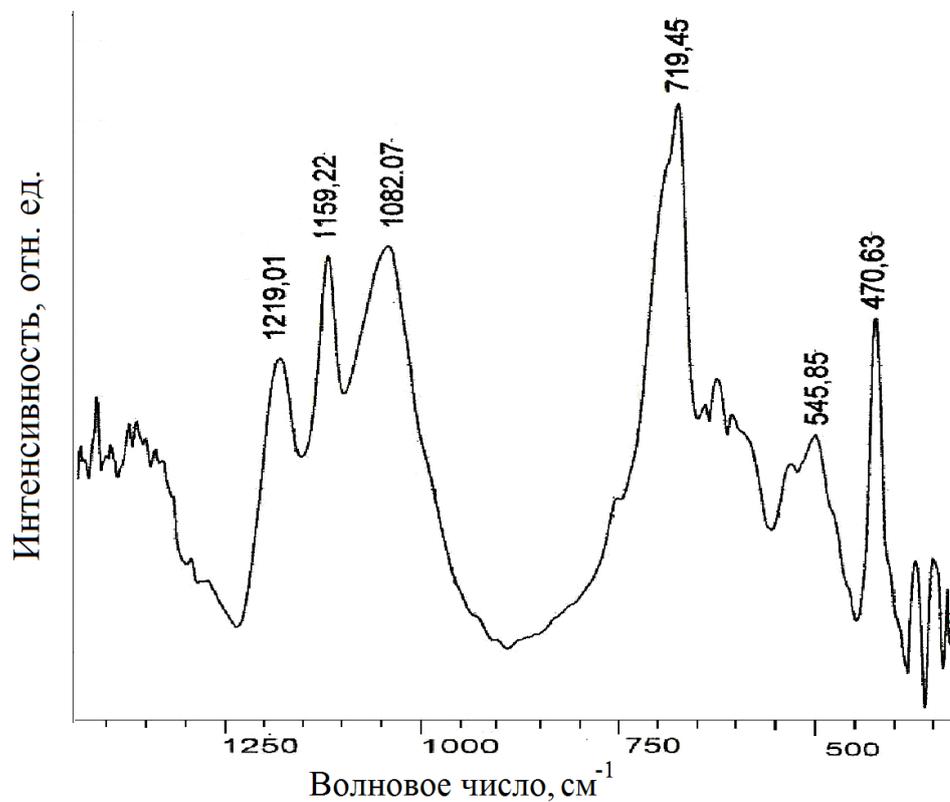


Рисунок 4.28 – ИК-спектр плёнки на поверхности предметного стекла KRS спектрометра, образовавшейся при деструкции ПТФЭ и алюминиевых электродов

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 (Fe_2C 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 среднемoleкулярных 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 нанofибрилл 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 магнито жестким 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 – FeOF-FeF₃, титановых – TiO₂-TiOF₂, алюминиевых – Al₂O₃-AlF₃.

6. Деструкцией ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда с использованием железосодержащих электродов получен нанодисперсный композитный материал, обладающий суперпарамагнитными свойствами. Металлкомпозитные частицы FeOF-FeF₃ размера 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 антиферромагнитной оболочки. Показана возможность варьирования магнитных свойств получаемых образцов: после отжига материала при 850 °С образуется гематит (Fe₂O₃), коэрцитивная сила повышается до 1600 Э.

Список литературы

1. Металлополимерные композиты: получение, свойства, применение / Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. – Новосибирск: Изд-во: СО РАН, 2005. – 260 с.
2. Взрывная обработка металлополимерных композиций / Адаменко Н.А., Фетисов А.В., Казуров А.В. – Волгоград: Изд-во: ВолгГТУ, 2007. – 251 с.
3. Сергеев И.В. Формирование структуры и свойств, создаваемых взрывным прессованием высоконаполненных металлополимерных композитов на основе фторопласта-4 и полиимида: дис. ... канд. техн. наук. – Волгоград, 2014. – 190 с.
4. Патент РФ № 2341536. Способ получения нанодисперсного фторорганического материала / Курявый В.Г, Бузник В.М.; опубл. 20.12.2008. Бюл. №22.-10 с.
5. Пугачев А.К. История создания отечественных фторполимеров // Российский химический журнал.– 2008.– Т. 52, № 3.– С. 5–12.
6. Биосовместимость / Под ред. Севастьянова В.И. – М: Изд-во: ИЦ ВНИИГС, 1999. – 367 с.
7. Фторопласты / Паншин А.Ю., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. – Л: Изд-во: Наука, 1978. – 232 с.
8. Фторполимеры / Уолл Л.А.– М.: Изд-во : Мир, 1975. – 448 с.
9. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития // Российский химический журнал. – 2008. –Т.52, № 3.– С. 7–12.
10. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. – М: Изд-во: Химия, 1976. – 472 с.
11. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. Квантово-химические расчеты спектроскопических и топологических параметров фторуглеродных олигомеров C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n} // Журнал физической химии. –2005.–Т. 79, № 9. –С. 1631–1638.
12. Химия синтетических полимеров / Лосев И.П., Тростянская Е.Б. – М: Изд-во: Химия, 1971. – 617 с.

13. Новое в технологии соединений фтора / Исикава Н. – М: Изд-во: Мир, 1984. – 592 с.
14. Moynihh R.E. The molecular structure of perfluorocarbon polymers. Infrared studies on polytetrafluoroethylene // Journal of American Chemistry. –1959.– V. 81.– P. 1045–1050.
15. 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.
16. Bunn C.W., Howells E.R. Structures of molecules and crystals of fluorocarbons // Nature.– 1954.– V. 174.– P. 549–551.
17. Rabolt F. J., Falconi B. Raman scattering from finite polytetrafluoroethylene chains and a highly oriented TFE–HFP copolymer monofilament // Macromolecules. –1978.– V. 11. № 4.– P. 740-745.
18. Clark E.S.. The molecular conformations of polytetrafluoroethylene: forms II and IV // Polymer.–1999.– V. 22, № 11.– P. 4659–4665.
19. O’Leary K., Geil P.H. Polytetrafluoroethylene fibril structure // Journal of applied physics. –1967.– V. 38, № 11.– P. 4169-4181.
20. Guinness World Records 2014. Publisher: Guinness World Records Limited. P. 272.
21. Химия диэлектриков / Майофис И.М. – М: Изд-во: Высшая школа, 1970. – 332 с.
22. Справочник по машиностроительным материалам / Афанасьев А. Н. – М: Изд-во: Машгиз, 1960. – 724 с.
23. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена / Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. – М: Изд-во: Машиностроение, 2005. – 239 с.
24. Хатипов С. А., Артамонов Н. А. Создание нового антифрикционного и уплотнительного материала на основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена // Российский химический журнал. –2008. –Т. 52, № 3. –С. 89 – 97.

25. Технические и экономические проблемы вторичной переработки и использования полимерных материалов / Андрейцев Д.Ф., Артемьева Т.Е., Вильниц С.А. – М: Изд-во: Химия, 1972. – 80 с.
26. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов / Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. – М: Изд-во: ТГТУ, 2005. – 80 с.
27. Бузник В.М., Курявый В.Г. Морфология и строение микронных наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом // Российский химический журнал. –2008.– Т. 52, №3.– С. 131-139
28. Бузник В.М., Гришин М.В., Вопилов Ю.Е., Игнатъева Л.Н., Терехов А.С., Слободюк А.Б. Особенности строения порошковой формы политетрафторэтилена марки «ФЛУРАЛИТ®» // Перспективные материалы. –2010.– № 1.– С. 63-67.
29. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство, применение / под ред. акад. Бузника В.М. – Томск: Изд-во: НТЛ. 2009. – 192 с.
30. Патент РФ № 1775419. Способ переработки политетрафторэтилена / Уминский А.А., Цветников А.К.; опубл. 04.03.92. Бюл. № 42. – 53 с.
31. Цветников А.А. Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение // Вестник ДВО РАН. – 2009.– № 2.– С. 18-22.
32. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хроматомасс-спектрометрии для определения состава ФОРУМа и его фракций // Вестник ДВО РАН. –2011. – № 5. – С. 72-75.
33. Bouzник V.M., Kirik S.D., Solovyov L.A., Tsvetnikov A.K. A crystal structure of ultra-dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X-ray powder diffraction data // Powder diffraction.– 2004.– V. 19, № 3. – P. 219-224.
34. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. ИК – спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 3.– С. 139-146.
35. Бузник В.М., Габуда С.П., Игнатъева Л.Н., Козлова С.Г., Цветников А.К. Строение модифицированного политетрафторэтилена по данным DFT расчетов и

спектроскопии ЯМР ^{19}F // Журнал структурной химии. – 2003. – Т. 44, №6.– С. 1152-1155.

36. Игнатъева Л.Н., Белолипцев А.Ю., Козлова С.Г., Бузник В.М. Квантово-химическое исследование конформеров $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$. Строение, ИК спектры // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45, № 4. – С. 632-643.

37. Ignatieva L.N., Bouzник V.M. Quantum chemistry calculations of branched fluorocarbon systems // Journal of Fluorine Chemistry.– 2012.– № 144. – P. 17-23.

38. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. Квантово-химические расчеты спектроскопических и геометрических параметров перфторуглеродов $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ и C_nF_{2n} // Журнал физической химии. – 2005. – Т. 79, №9. – С. 1631-1638.

39. Бузник В.М., Махалин И.Н., Семянников П.П., Кухлевская Т.С., Цветников А.К., Карташов А.В. Особенности термодеструкции и калориметрии ультрадисперсного политетрафторэтилена // Химия в интересах устойчивого развития. –2004.– Т. 12, №5.– С. 605-610.

40. Бузник В.М., Габуда С.П., Козлова С.Г., Игнатъева Л.Н. Строение радиационно облученного политетрафторэтилена по данным DFT расчетов химического сдвига ЯМР // Журнал структурной химии. – 2005. – Т. 46, № 1. – С. 90–95.

41. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Composite polymer-containing protective layers on titanium // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. – 2008.– V. 44, № 7.– P. 704-709.

42. Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Меркулов Е.Б., Савченко Н.Н., Устинов А.Ю., Слободюк А.Б., Никитин Л.Н. Особенности строения и термические свойства микрочастиц «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» с составом: парафин-ультрадисперсный политетрафторэтилен // Высокомолекулярные соединения. – 2010.– Т. 52, № 12.– С. 2147-2157.

43. Ignatieva L. N., Gorbenko O. M., Kuryavyi V. G., Sukhoverkhov S. V., Slobodyuk A. B., Bouzник V. M. Characteristics of the Structure and properties of the low-temperature fraction of nanodispersed polytetrafluoroethylene // Macromolecules :

An Indian journal. – 2011.– V. 7, № 1.– P. 5-11.

44. Ignatieva L.N., Gorbenko O.M., Kuryavyi V.G., Savchenko N.N., Pavlov A.D., Mashtalyar D.V., Bouzник V.M. Characteristics of the structure and properties of low-temperature fractions recovered from the powder ultradispersed polytetrafluoroethylene by sublimation // Journal of Fluorine Chemistry. – 2013.– V. 156.– P. 246–252.

45. Патент РФ № 2326128. Способ обработки фторопласта / Гришин М. В., Терехов А. С., Гришин Н. М.; опубл. 10.06.2008. Бюл. № 16. – 45 с.

46. Галлямов М.О., Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., Образцов А.Н., Бузник В.М., Хохлов А.Р. Формирование ультрагидрофобных поверхностей осаждением покрытий из сверхкритического диоксида углерода // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69, №4.– С. 448-462.

47. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Бузник В.М. Поверхностные свойства полипропиленовых волокнистых материалов, модифицированных ультрадисперсным политетрафторэтиленом // Физикохимия поверхности и защита материалов. –2013.– Т. 49, №. 1.– С. 104-110.

48. Бузник В.М., Вопилов Ю.Е., Дедов С.А., Игнатъева Л.Н., Мурин А.С., Слободюк А.Б. Строение ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена, полученных гидротермальным способом из промышленных отходов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. –Т. 18, № 1.– С. 33-39.

49. Филатов В.Ю., Мурин А.В., Казииенков С.А., Хитрин С.В., Фукс С.Л. Исследование деполимеризации политетрафторэтилена в присутствии водяного пара или переносчика фтора // Журнал прикладной химии. – 2011. –Т. 84, №1. – С. 147-150.

50. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы / Янова Л.П., Таубман А.Б. – М: Изд-во: АН СССР, 1958. – 416 с.

51. Большакова Н.И., Тихомиров В.С., Серенков В.И., Абрамова И.М. О высокотемпературном радиоллизе политетрафторэтилена // Высокомолекулярные соединения Б. – 1975. – Т. 17, № 8.– С. 572-574.

52. Oshima A., Ikeda S., Seguchi T., Tabata Y. Improvement of radiation

resistance for polytetrafluoroethylene (PTFE) by radiation crosslinking // Radiation Physics and Chemistry. –1997.– V. 49, № 2.– P. 279–284.

53. Oshima A., Tabata Y., Kudoh H., Seguchi T. Radiation induced cross-linking of polytetrafluoroethylene // Radiation Physics and Chemistry. – 1995.– V. 45.– P. 269-273.

54. Katoh E., Sugisawa H., Oshima A., Tabata Y., Seguchi T., Yamazaki T. Evidence for radiation induced crosslinking in polytetrafluoroethylene by means of high-resolution solid-state ^{19}F high-speed MAS NMR // Radiation Physics and Chemistry. –1999.– V. 54, № 2.– P. 165-171.

55. Oshima A., Ikeda S., Kudoh H., Seguchi T., Tabata Y. Temperature effects on radiation induced phenomena in polytetrafluoroethylene (PTFE) – Change of G-value // Radiation Physics and Chemistry. – 1997.– V. 50, № 6.– P. 611-615.

56. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. Changes in the chemical structure of polytetrafluoroethylene induced by electron beam irradiation in the molten state // Radiation Physics and Chemistry. – 2000.– V. 59, № 3.– P. 317-322.

57. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. Electron beam irradiation of polytetrafluoroethylene in vacuum at elevated temperature: An infrared spectroscopic study // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – V. 74, № 6.– P. 1571-1576.

58. Lappan U., Geibler U., Haubler L., Jehnichen D., Pompe G., Lunkwitz K. Radiation induced branching and crosslinking of polytetrafluoroethylene (PTFE) // Nuclear Instruments and Methods B. – 2001.– V. 185.– P. 178–183.

59. Hagiwara M., Tagawa T., Ameniya H., Araki K., Shinohara I., Kagiya T. Mechanism of thermal decomposition of peroxide radicals formed in polytetrafluoroethylene by γ -ray irradiation // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Ed. – 1976.– T. 14, № 9.– P. 2167-2172.

60. Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Большакова Н.И., Тихомиров В.С. Изменения структуры политетрафторэтилена в результате облучения при повышенных температурах // Высокомолекулярные соединения Б. – 1991.– Т. 32, № 1. – С. 28-32 .

61. Ignatieva L., Kuryaviy V., Polishchuk S., Tsvetnikov A., Pyatov S., Bouzник

V. The structure of electron irradiated polytetrafluoroethylene // 17th International symposium on fluorine chemistry. Shanghai. China. –2005. – P. 279.

62. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А., Рябченко И.Л., Толстопятов Е. М., Красовский А.М. Лазерная абляция политетрафторэтилена // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 3. – С. 97 – 105.

63. Толстопятов Е.М. Физические закономерности диссоциативного формирования тонких полимерных покрытий: автореферат дис. ... д-ра техн. наук. – Гомель, ИММС НАН Беларуси, 2007. – 44 с.

64. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Смирнов А.В. Фильтры «Гриф» и «Гриф – Т» из волокнисто–пористого фторопласта // 9-я Всероссийская конференция «Химия фтора». Тезисы докладов. – Москва.– 2012. – С. 48

65. Гракович П.Н., Кудло В.В., Жук И.Г., Цыдик И.С., Прокопчик Н.И. Экспериментальное обоснование применения волокнисто – пористого фторопласта «ГРИФТЕКС» для герметизации раневой поверхности печени // Междунар. научно – техн. конференция Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ – 2013). Тезисы докладов. – Гомель. – 2013. – С. 147.

66. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Смотрин С.М., Ославский А.И. Применение волокнисто – пористого фторопласта – 4 «Грифтекс» в изделиях медицинского назначения // 9-я Всероссийская конференция «Химия фтора». Тезисы докладов. – Москва. –2012. – С. 49.

67. Tolstopyatov E.M. Ablation of polytetrafluoroethylene using a continuous CO₂ laser beam // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2005.–V. 38, № 12.– P. 1993-1999.

68. Штанский Д. В. Сравнительное исследование структуры и цитотоксичности политетрафторэтилена после ионного травления и ионной имплантации // Физика твердого тела. – 2011.– Т. 53, № 3.– С. 593-597.

69. Максанова Л.А., Аюрова О.Ж. Получение металлароматических комплексов на основе ароматических углеводов // Вестник ВСГТУ. –1999.– №2. – С. 92-99.

70. Аюрова О.Ж., Максанова Л.А., Бодоев Н.В., Цыренова С.Б.

Металлароматические комплексы как модифицирующие реагенты // Полимеры в XXI веке: сб. тез. докл. Всерос. конф. – Улан-Удэ.– 2005. – С. 11-12.

71. Аюрова О.Ж., Максанова Л.А. Химическая модификация поверхности фторопласта металлароматическими комплексами // Вестник Бурятского государственного университета.– 2010.– № 3.– С. 91-95.

72. Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М. Теломеризация тетрафторэтилена в ацетоне, инициированная γ -лучами Co^{60} и радикальными инициаторами. Растворимые теломеры // Высокомолекулярные соединения. – 1982. – Т. 42А, №2. – С. 307-311.

73. Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Bashkova LA., Kharitonova M.A., Moizhess T.G., Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Petrzhik M.L, Levashov E.A. Multifunctional Ti-(Ca,Zr)-(C,N,O,P) films for load-bearing implants // Biomaterials. – 2006. – V. 27, № 19.– P. 3519 - 3531.

74. Toth A., Kereszturi K., Mohai M., Bertoti I. Plasma based ion implantation of engineering polymers // Surface and Coatings Technology. – 2010. – V. 204, № 18–19.– P. 2898 - 2908

75. Adami M., Guzman L., Man B.Y., Miotello A., Ossi P.M. High temperature ion beam erosion of polytetrafluoroethylene // Thin Solid Films. – 2004. – V. 459, № 1-2.– P. 318-322.

76. Кичигина Г. А., Куш П. П., Большаков А. И., Кирюхин Д. П., Бузник В. М. Радиационно-инициированная теломеризация тетрафторэтилена в 1,2-дибромтетрафторэтаноле // Химия высоких энергий. – 2012. – Т. 46, № 3. – С. 187–191.

77. Кирюхин Д. П., Пророкова Н. П., Кумеева Т. Ю., Кичигина Г. А., Большаков А. И., Куш П. П., Бузник В. М. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена в хлористом бутиле и их использование для придания сверхгидрофобных свойств полиэфирной ткани // Перспективные материалы. – 2013. – № 7. – С. 73-79.

78. Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Кайдалова Т.А., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Меркулов Е.Г., Ольхов Ю.А, Савченко Н.Н., Слободюк А.Б. Структура

фторполимерных продуктов, полученных из теломерных растворов тетрафторэтилена // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т.50, №9.– С. 1641-1647.

79. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий // Российский химический журнал. – 2008.– Т. 52, №3.– С. 66-72.

80. Биран В.В., Злотников И.И., Сенатрев А.Н., Смугуров В.А. О некоторых особенностях влияния ультрадисперсных наполнителей на физико-механические и триботехнические свойства ПТФЭ композитов // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2007. – Т.12, №4.– С. 84-88.

81. Негров Д.А. Влияние энергии ультразвуковых колебаний на структуру и свойства полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена: автореферат ... канд. техн. наук. – Омск, 2009. – 25 с.

82. Галлямов М.О., Бузник В.М., Цветников А.К., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Лебедева О.В., Хохлов А.Р., Шаумберг К. Применение ультрадисперсного политетрафторэтилена в качестве стабилизирующего агента для эмульсификации парафина и формирования композитных микрочастиц в среде сверхкритического диоксида углерода // Доклады Академии наук. ФХ.– 2003. – Т. 392, №1. – С. 77 - 80.

83. Кантаев А. С. Разработка технологии получения ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена и композитов на их основе: автореферат ... канд. техн. наук. – Томск, 2013. – 25 с.

84. Таратанов Н. А. Получение и свойства наноразмерных металлсодержащих частиц (Mo, Re, Pb, Fe, Cu, Au и Pd), стабилизированных матрицами полиэтилена и политетрафторэтилена: автореферат ... канд. хим. наук. – Москва, 2009. – 25 с.

85. Охлопкова А.А., Васильев С.В., Гоголева О.В. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и базальтового волокна // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 6.– С. 404-410.

86. Удивительный мир фторполимеров / Логинов Б.А. – М: Изд-во: Девятый элемент, 2008. – 128 с.
87. Натансон М., Брык М.Т. Металлополимеры // Успехи химии. – 1972. – Т. 41, № 8. – С. 1465-1500.
88. Виноградов А.В. Создание и исследование машиностроительных триботехнических материалов на основе политетрафторэтилена и ультрадисперсных сиалонов // Дис. ... д-ра техн. наук. – Гомель, 1993. – 293 с.
89. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров / Истомин Н.П., Семенов А.Л. – М: Изд-во: Наука, 1981. – 232 с.
90. Адаменко Н. А., Трыков Ю. П., Фетисов А. В. Ударно-волновая обработка дисперсного фторопласта-4 // Материаловедение. – 2000. – №6. – С. 38-42.
91. Адаменко Н.А., Трыков Ю.П., Седов Э.В., Фетисов А.В. Структура и свойства обработанных взрывом дисперсных термопластов // Материаловедение. – 2001. – №1. – С. 36-39.
92. Бордзиловский С. А., Караханов С. М. Электросопротивление политетрафторэтилена при ударном сжатии // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т.38, № 6. – С. 127-133.
93. Адаменко Н. А., Арисова В. Н., Фетисов А. В. Структура и свойства фторопласта и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных взрывным прессованием // Пластические массы. – 2000. – №10. – С. 12-15.
94. Адаменко Н.А., Игнатьева 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.
95. Адаменко Н.А., Казуров А.В., Проничев Д.В., Сергеев И.В. Влияние взрывной обработки на теплофизические свойства меднофторопластовых композиционных материалов // Конструкции из композиционных материалов. – 2010. – № 4. – С. 28-36.
96. Курявый В. Г., Игнатьева 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.

97. Kuryavyi V.G., Tsvetnikov A.K., Ignatieva L.N., Bouznik V.M. Destruction of polytetrafluoroethylene in the plasma electric discharge // *Proc. Third International Siberian Workshop. Advanced Inorganic Fluorides.*—Vladivostok. – 2008. – P. 205-210.

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

99. Курявый В.Г., Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Зверев Г.А., Кайдалова Т.А., Суховерхов С.В. Совместная деструкция политетрафторэтилена и различных электродов в плазме высоковольтного разряда // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2010. – Т. 15, №1. – С. 84-90.

100. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М., Игнатьева Л.Н., Антипов Е.М. Рентгеновское исследование кристаллической фазы в образцах политетрафторэтилена // *Кристаллография*. – 2010. – Т. 55, №4. – С. 651-656.

101. 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 // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т.50, №1. – С. 83-91

102. Mihaly J., Sterkel S., Ortner H. M., Kocsis L., Hajba L., Furdyga É., Minka J. FTIR and FT-Raman spectroscopic study on polymer based high pressure digestion vessels // *Croatica Chemica Acta*. – 2006.– № 79.– P. 497–501.

103. Горбенко О.М., Игнатьева Л.Н., Машталяр Д.В., Цветников А.К., Бузник В.М. Термические свойства продуктов сублимации нанодисперсного политетрафторэтилена // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2009. – Т.14, №3. – С. 27-30.

104. Бузник В.М. Новые наноразмерные и микроразмерные объекты на основе политетрафторэтилена // *Российские нанотехнологии. Исследования и разработки*. – 2009. – Т. 4, №11-12.– С. 35-41.

105. Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М. Исследование влияния давления и импульсного механического воздействия на ИК- и ЭПР-спектры ультрадисперсного политетрафторэтилена // Журнал структурной химии. – 2002. – Т. 43, № 5. – С. 821- 826.

106. Ignatieva L., Kuryaviy V., Tsvetnikov A., Pyatov S., Polyshchuk S., Bouzник V. The structures of polytetrafluoroethylene forms modified by various methods // Journal of Physics: Conference Series. – 2007. – V.68, № 5-6. – P.1106-1111.

107. Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М. Особенности иерархического и морфологического строения частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена по данным просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии // Перспективные материалы. – 2005. – №3. – С. 86-89.

108. Структурная самоорганизация аморфных полимеров / Волынский Л.А., Бакеев Н.Ф. – М: Изд-во: Физматлит, 2005. – 232 с.

109. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / Купцов А.Х., Жижин Г.Н. – М: Изд-во: Физматлит, 2001. – 582 с.

110. Бузник В.М., Горбенко О.М., Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Машталяр Д.В. Термические свойства продуктов сублимации ультрадисперсного политетрафторэтилена // Перспективные материалы. – 2007. – №6. – С. 56-59.

111. 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.

112. Ignatieva L.N., Adamenko N.A., Kazurov A.V., Kuryaviy V.G., Zverev G.A., Merkulov E.B., Slobodyuk A.B., Bouzник V.M. Effect of explosive processing on the structure and properties of ultrafine polytetrafluoroethylene // Inorganik materials: Applied Research. – 2013.– V.4, № 5.– P. 468-474.

113. Williams P. F, Porto S. P. Symmetry-forbidden resonant Raman scattering in Cu_2O // Physical Review B. – 1973. – V. 8, N 4.– P. 1782-1785.

114. Адаменко Н.А., Казуров А.В., Сергеев И.В. Особенности формирования структуры в никель-фторопластовых нанокompозитах при взрывной обработке //

Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7, № 5-6. – С. 70-74.

115. Игнатъева 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 .

116. Ignatieva L.N., Bouzник V.M. Quantum chemistry studies of unbranched fluoropolymers // Journal of Fluorine Chemistry. – 2011. – V. 132, № 10. – P. 724-731

117. Химическая энциклопедия / гл. ред Кнунянц И. Л. – М: Изд-во: Большая Российская энциклопедия, 1992. – 639 с.

118. 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.

119. Lunkwitz K., Lappan U., Lehman D. Modification of fluoropolymers by means of electron beam irradiation // Radiation Physics and Chemistry. – 2000.– V. 57, № 3–6.– P. 373–376.

120. Курявый 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. 74-80

121. ИК – спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Накамото К. – М : Изд-во: Мир, 1991. – 536 с.

122. Дикий Н.П., Довбня А.Н., Медведева Е.П., Хлапова Н.П., Федорец И.Д., Уваров В.Л., Ляшко Ю.В. Гамма-активационный и спектральный анализ элементного состава, структуры и сорбционной активности радиационно-синтезированных наночастиц магнетита и осмия // Вісник Харківського університету. – 2008.– № 823.– С. 78 - 84.

123. Игнатъев В.Д., Русаков В.С., Куражковская В.С., Урусов В.С. Исследование мартизации магнетита методами ЯГР и ИК спектроскопии // Вестник ОГГГГН РАН. – 2000. – Т. 2. № 2. – С. 13-15.

124. Бахвалов С.Г., Петрова Е.М., Денисов В.М., Бузник В.М., Воронов В.Н., Саблина К.А., Поддубецкая Н.А. ИК-спектроскопические исследования стекол на основе FeF_3 при разных скоростях закалки расплава. РАСПЛАВЫ. – 1998. – № 6. – С. 105-112.
125. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. – USA: published by Perkin-Elmer Corp., 1992. – 230 p.
126. Прикладная инфракрасная спектроскопия / Под ред. Кендалла Д. – М: Изд-во : Мир, 1970. – 376 с.
127. Современная кристаллография (Структура кристаллов) / Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. – М: Изд-во: Наука, 1979. – 359 с.
128. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Korobov M.S., Koksharov Yu.A., Kozinkin A.V., Pirog I.V., Zubkov S.V., Kitaev V.V., Sarichev D.A., Bouzник V.M., Tsvetnikov A.K. Immobilization of metallcontaining nanoparticles on the surface of polytetrafluoroethylene nanogranules // Acta Materialia. – 2005. – V.53, №5. – P.1407-1413.
129. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 6. – С. 539-574.
130. Губин С. П., Кособудский И. Д. Металлические кластеры в полимерных матрицах // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 8. – С. 1350 - 1363.
131. Swiatkowska-Warkocka Z., Kawaguchi K., Wang H., Katou Y., Koshizaki N. Controlling exchange bias in Fe_3O_4 / FeO composite particles prepared by pulsed laser irradiation // Nanoscale Research Letters. – 2011. – V. 6. – P. 1-7.
132. Morin F. J. Magnetic susceptibility of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with added titanium // Physical Review Letters. – 1950. – V. 78. – P. 819.
133. Gao Y., Masuda Y., Peng Z., Yonezawa T., Koumoto K. Room temperature deposition of a TiO_2 thin film from aqueous peroxotitanate solution // Journal of Materials Chemistry. – 2003. – № 13. – P. 608-613.
134. Zeng Y., Zhang W., Xu C., Xiao N., Huang Y., Yu D., Hng H. H., Yan Q. One-step solvothermal synthesis of single-crystalline TiOF_2 nanotubes with high

lithium-ion battery // Chemistry - A European Journal. – 2012.– №. 18. – P. 4026 – 4030.

135. 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.

Список сокращений

ВВ – взрывчатое вещество

ВО – взрывная обработка

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