

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.021

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА Ф-4МБ  
И НИЗКОПЛАВКОГО ОКСИФТОРИДНОГО СТЕКЛА

© 2019 г. Л. Н. Игнатьева<sup>а,\*</sup>, В. А. Машенко<sup>а</sup>, А. Ю. Шаулов<sup>б</sup>, В. М. Лалаян<sup>б</sup>, Е. В. Стегно<sup>б</sup>,  
Г. А. Зверев<sup>а</sup>, И. Г. Масленникова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток, Россия

<sup>б</sup> Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н.Семенова, Москва, Россия

\* e-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 21.11.2018 г.

После доработки 12.02.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Исследованы физико-химические свойства материалов, полученных методом экструзионного смешения оксифторидного стекла  $3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 97(40\text{SnF}_2-30\text{SnO}-30\text{P}_2\text{O}_5)$  и фтороуглеродного полимера Ф-4МБ. Представлены результаты исследования их морфологии, молекулярного состава и термических свойств.

*Ключевые слова:* экструзионное смешивание, фторполимер, стекло, оксифторид, морфология, ИК- и КР-спектроскопия

DOI: 10.1134/S0044453719090061

Создание композиционных материалов на основе полимеров, изучение их строения, свойств, возможностей применения входят в ряд наиболее актуальных проблем современного материаловедения [1]. Традиционные полимер-полимерные смеси на основе углеводородных полимеров — одни из важных составляющих полимерных материалов.

В последнее время предложен оригинальный способ получения композитов нового типа, основанный на использовании смесей неорганических оксидов и углеводородных полимеров с близкими температурами текучести [2–5]. Полученные результаты дают основания предполагать, что введение в материал полиоксида, например, стекла позволяет существенно улучшить механические свойства полимерного материала без потери его термостойкости. В результате это позволит получить негорючие, химически устойчивые, термостойкие блочные полимеры с повышенными механическими характеристиками, которые могут быть использованы и в качестве связующих армированных композитов. Армированные композиты на основе рассмотренных выше связующих будут обладать существенно более высокими механическими свойствами и смогут быть использованы в качестве конструкционных материалов.

Однако в научной литературе до недавнего времени отсутствовала информация о фторидных композитах подобного типа. Вместе с тем, фтор-

полимеры, уже зарекомендовавшие свою перспективность для создания композитных материалов [6, 7] благодаря их ценным электрофизическим свойствам, высоким удельным сопротивлениям, термостойкости, устойчивости к агрессивным средам, в этом плане интересны. В работе [8] была впервые показана принципиальная возможность получения фторсодержащих композиционных материалов методом экструзионного смешения смеси из перфтороуглеродного полимера Ф2МБ и оксифторидного стекла  $3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 97(40\text{SnF}_2-30\text{SnO}-30\text{P}_2\text{O}_5)$  в качестве неорганической компоненты. В работах [8–10] были изучены особенности формирования, термические и механохимические свойства полученных композитов.

В развитии этого направления с целью расширения состава используемых полимеров в настоящей работе рассмотрена возможность получения композитов из смесей оксифторидного стекла того же состава,  $3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 97(40\text{SnF}_2-30\text{SnO}-30\text{P}_2\text{O}_5)$ , и фтороуглеродного полимера Ф-4МБ. Фторполимер Ф-4МБ обладает химической стойкостью, превосходящей Ф2МБ [11], высокими диэлектрическими характеристиками и термостабильностью. Представлены результаты исследования строения и ряда свойств полученных композитов.

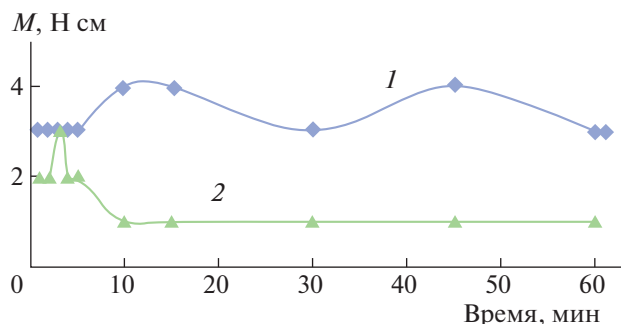


Рис. 1. Зависимости момента вращения шнека экструдера от времени смешения Ф-4МБ и оксифторида; 1 – 40, 2 – 30 об. % оксифторида.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксифторидное стекло  $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 97(40\text{SnF}_2 - 30\text{SnO} - 30\text{P}_2\text{O}_5)$  готовили по методике [12]. Для синтеза использовали аммоний фосфорнокислый однозамещенный,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , марки “ч.д.а.”, дифторид олова,  $\text{SnF}_2$ , марки “ос.ч.”, оксиды олова и бора,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}$ , марки “х.ч.”. Стекла получали плавлением измельченных реагентов в стеклографитовом тигле. Для минимизации потери фтора синтез проводили в две стадии. Первая стадия включала разложение и плавление рассчитанных количеств  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  при температуре  $500\text{--}510^\circ\text{C}$  в течение  $20\text{--}25$  мин. После извлечения тигля из печи в расплав добавляли при помешивании рассчитанные количества  $\text{SnF}_2$  и  $\text{SnO}$ . На второй стадии осуществляли непосредственно синтез стекла. Полученную смесь реагентов выдерживали  $15\text{--}20$  мин в печи при температуре  $\sim 500^\circ\text{C}$ , после чего расплав охлаждали между двумя никелевыми пластинами. Формиро-

валось прозрачное стекло слегка сероватого цвета.

Образцы на основе фторполимера Ф-4МБ и (30 и 40 об. %) оксифторида  $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 97(40\text{SnF}_2 - 30\text{SnO} - 30\text{P}_2\text{O}_5)$ , получали на двухшнековом микроэкструдере фирмы “НААКЕ” ( $V = 7 \text{ см}^3$ , скорость вращения 20 об/мин при  $T = 300^\circ\text{C}$  и времени смешения 60 мин. Предварительно показано, что смешение компонентов не сопровождается значительными реологическими затруднениями, что следует из невысоких значений момента вращения шнека экструдера и зависимости от времени (рис. 1).

ИК-спектры отражения образцов регистрировали при комнатной температуре на спектрометре VERTEX 70v (фирмы Bruker) в области  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  с ошибкой регистрации частот не более  $1 \text{ см}^{-1}$ . Рентгенофазовый анализ образцов выполняли с использованием дифрактометра D8 ADVANCE в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

Для изучения морфологии образцов использовали электронный сканирующий микроскоп высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Локальный элементный состав образца изучали на энергодисперсионном спектрометре (ЭДС) Thermo Scientific, установленном в виде приставки на микроскопе S5500 (Япония). В табл. 1 приведены усредненные данные по нескольким точкам (не менее 10). Термоанализ проводили на приборе Jupiter STA 449 F3 (Netzsh, Германия).

Обнаружено, что образец с содержанием 30 об. % оксифторида и 70 об. % Ф-4МБ смешивается до технологически однородного состояния, в то время как на образце с содержанием оксифторида 40 об. % наблюдается расслоение.

Таблица 1. ЭДС данные состава частиц в композитах оксифторид–Ф-4МБ

№	30% оксифторид–70%Ф-4МБ					40% оксифторид–60%Ф-4МБ				
	C	O	F	P	Sn	C	O	F	P	Sn
1	8.53	39.67	31.86	8.55	11.39	13.2	11.31	52.66	5.87	16.91
2	10.66	26.23	32.86	10.9	19.29	12.5	12.58	41.97	9.35	23.57
3	11.98	28.71	38.24	8.44	12.63	8.35	35.55	23.13	12.22	20.75
4	5.95	40.67	27.57	10.9	14.9	5.02	42.86	22.72	12.45	16.95
5	9.90	38.93	24.32	10.4	16.45	9.58	21.05	40.46	8.19	20.72
6	11.52	19.55	48.43	8.11	12.39	7.05	36.68	25.22	11.83	19.22
7	16.30	7.12	51.19	3.49	21.91	11.3	29.63	30.74	10.01	18.29
8	20.96	16.79	53.22	3.35	5.69	8.56	37.44	19.78	12.93	21.29
9	24.14	1.18	59.25	1.59	13.83	8.87	31.52	33.20	10.92	15.50
10	13.75	21.14	26.66	13.9	24.51	5.05	43.02	25.27	11.48	15.18
Среднее	13.37	24	39.36	7.97	15.3	8.96	30.16	31.52	10.53	18.83

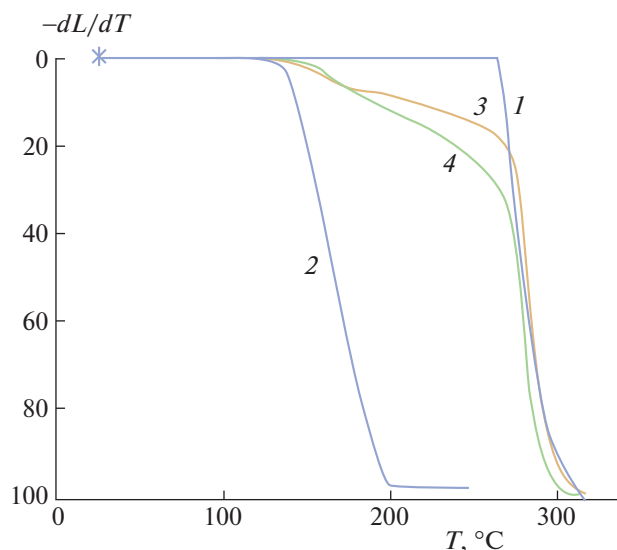


Рис. 2. Термомеханические кривые исходных компонентов (1 –  $\Phi$ -4МБ, 2 – оксифторид) и смеси 30% оксифторид–70%  $\Phi$ -4МБ при различных временах смешения: 3 – 30, 4 – 60 мин.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показал термомеханический анализ исходных компонентов и смеси оксифторид–полимер, температура размягчения фторполимера,

связанная с температурой стеклования, в смеси не изменяется, что отражает отсутствие их молекулярного смешения (рис. 2).

Молекулярную структуру полученных образцов изучали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения: полимера  $\Phi$ -4МБ, оксифторида  $3\text{В}_2\text{О}_3 \cdot 97(40\text{SnF}_2-30\text{SnO}-30\text{P}_2\text{O}_5)$  и образцов, полученных экструзионным смешением представлены на рис. 3. ИК-спектр  $\Phi$ -4МБ обнаруживает большое сходство со спектром политетрафторэтилена (ПТФЭ) [13], в котором наиболее интенсивные полосы при 1154 и 1220  $\text{см}^{-1}$  характеризуют колебания групп цепи  $[-\text{CF}_2-]_n$ . Ниже 650  $\text{см}^{-1}$  располагаются полосы, характеризующие внеплоскостные и деформационные колебания ПТФЭ, хорошо просматривающиеся в ИК-спектре  $\Phi$ -4МБ. Обращает на себя внимание присутствие в ИК-спектре  $\Phi$ -4МБ полосы при 978  $\text{см}^{-1}$ , отсутствующей в ИК-спектре ПТФЭ, которую следует отнести к колебаниям боковой трифтометильной группы [14].

Подробный анализ и отнесение полос стекол в системе Sn–В–Р–О–F в ИК-спектрах представлены в работах [15, 16]. ИК-спектры поглощения стекла  $3\text{В}_2\text{О}_3 \cdot 97(40\text{SnF}_2-30\text{P}_2\text{O}_5-30\text{SnO})$  характеризуются группой интенсивных перекрывающихся полос в области 1100–700  $\text{см}^{-1}$ . Ширина полос характерна для стеклообразных образцов, а

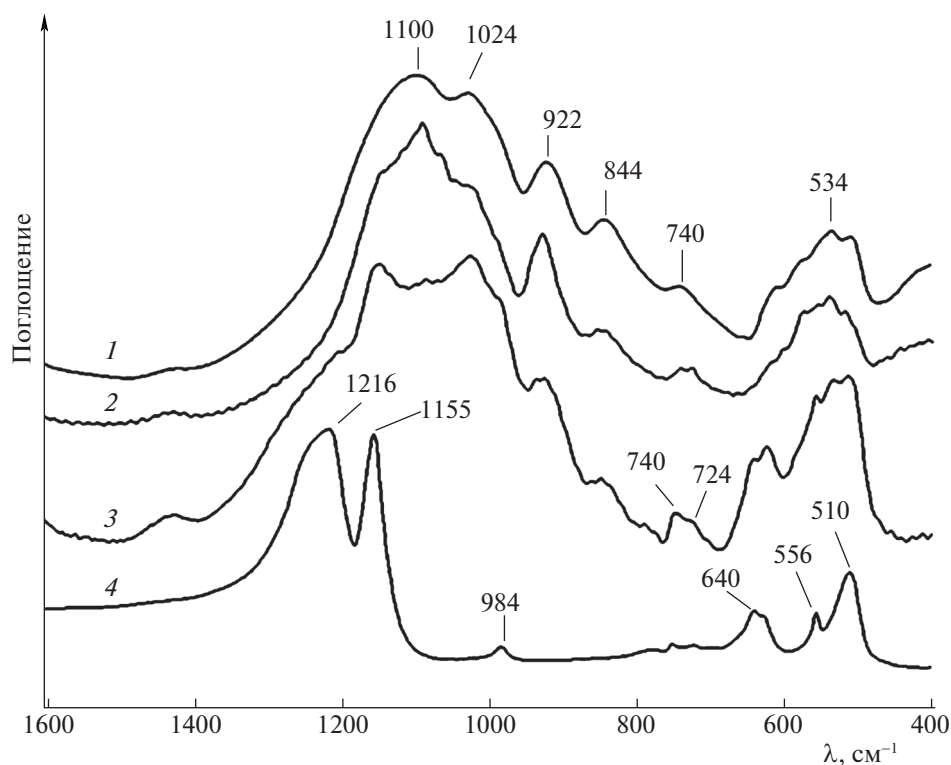


Рис. 3. ИК-спектры поглощения исходных компонентов и их смесей: 1 –  $3\text{В}_2\text{О}_3 \cdot 97(40\text{SnF}_2-30\text{SnO}-30\text{P}_2\text{O}_5)$ , 2 – 40% оксифторида–60%  $\Phi$ -4МБ, 3 – 30% оксифторида–70%  $\Phi$ -4МБ, 4 –  $\Phi$ -4МБ.

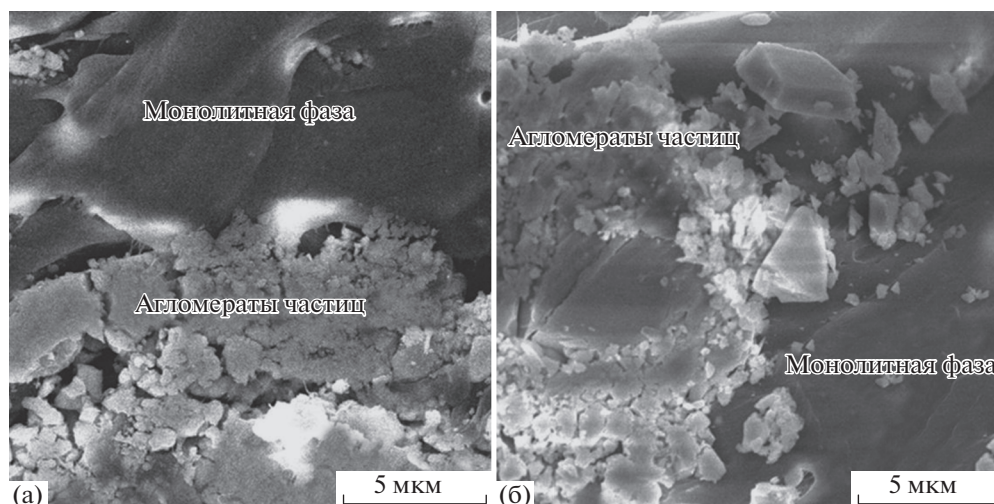


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов состава: а – 30% оксифторида–70% Ф-4МБ, б – 40% оксифторида–60% Ф-4МБ.

область расположения соответствует валентным колебаниям оксидных группировок (фосфатных и станнатных). Группа полос в области  $700\text{--}600\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям фторстаннатных группировок. Здесь же располагаются и деформационные колебания имеющихся в стекле группировок. Самая интенсивная полоса при  $1100\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям  $\text{PO}_4$ -тетраэдра с тремя немостиковыми кислородами ( $\text{P}\text{--}\text{O}^-$ ). Образование  $\text{P}\text{--}\text{F}$ -связей показывает наличие полос при  $1024$  и  $844\text{ см}^{-1}$ . Такие полосы появляются в стекле с 40%-ным содержанием  $\text{SnF}_2$ . Полосы при  $922$  и  $840\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям мостиков  $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$  (валентные и деформационные). В работе [17] также предполагается, что стекло обсуждаемого состава, помимо  $\text{P}\text{--}\text{O}^-$ ,  $\text{P}\text{--}\text{F}$  и мостиковых  $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$ , содержит  $\text{Sn}\text{--}\text{F}$ -связи. Добавление в стекло  $\text{V}_2\text{O}_3$  (в небольших количествах) улучшает химическую стабильность стекла, приводя к перекрещиванию цепей стекольной сетки с образованием сильных  $\text{V}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$ -связей [17].

ИК-спектр образца оксифторид–Ф-4МБ с 30%-ным содержанием стекла  $3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 97(40\text{SnF}_2\text{--}30\text{P}_2\text{O}_5\text{--}30\text{SnO})$  представляет собой суперпозицию спектров стекла и полимера. Можно выделить полосы, соответствующие полосам спектра Ф-4МБ ( $1154$  и  $1220\text{ см}^{-1}$ ). Хорошо видны и не изменяют своего положения и все остальные полосы, относящиеся к колебаниям групп полимера. Данный результат указывает на сохранение молекулярной структуры полимера и отсутствие химического взаимодействия со стеклом. Что касается полос, соответствующих спектру стекла, то наблюдаемые изменения нельзя однозначно связать с наложением полос. Особенно это хорошо заметно в спектре образца, содержащего 40% ок-

сифторида. Обращает на себя внимание узкая интенсивная полоса при  $1078\text{ см}^{-1}$  и, хотя и мало интенсивный, но хорошо выраженный дублет при  $740$  и  $724\text{ см}^{-1}$ . Форма полос, в особенности появление сравнительно узкой полосы при  $1078\text{ см}^{-1}$ , и дублета в области  $750\text{--}720\text{ см}^{-1}$  позволяет предположить появление новых образований, возможно, за счет частичной кристаллизации стекла. Такой эффект был выявлен при исследовании композитов в работе [9], где использовался полимер Ф2МБ и тот же оксифторид.

Изучение морфологии полученных образцов показало наличие двух морфологических фаз. Первая – монолитная (рис. 4 а, б) с составом: С – 32 и F – 68 ат. % для образца с 30% оксифторида и с составом: С – 31, F – 69 ат. % для образца с 40% оксифторида. Соотношение F/C близко к 2, поэтому, очевидно, что эта область относится к Ф-4МБ. Вторая фаза представлена частицами размером  $100\text{ нм} - 1\text{ мкм}$ , которые распределены по поверхности неравномерно и объединяются в агломераты размерами от 1 до 10 мкм (рис. 4 а, б).

Элементный анализ образцов приведен в табл. 1. Несмотря на заметный разброс данных при 10 измерениях в разных точках образцов, удается выделить средние значения, из которых следует, что частицы, являющиеся смесью полимера Ф-4МБ и оксифторида.

Согласно анализу фазового состава полученных композитов, на дифрактограмме образца 30% оксифторид–70% Ф-4МБ, помимо рефлексов, характерных для кристаллического Ф-4МБ появляются рефлексы, соответствующие дифториду олова. Этот эффект становится более заметным при увеличении содержания оксифторида в составе композита. На дифрактограмме образца 40% оксифторид–60% Ф-4МБ уже просматрива-

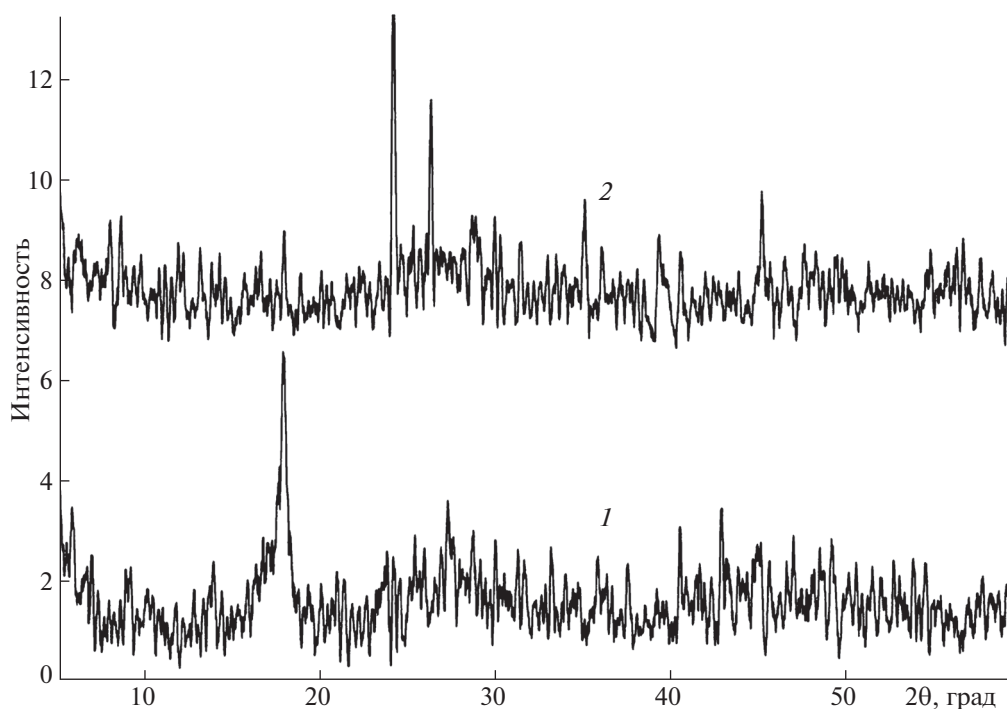


Рис. 5. Дифрактограммы смесей оксифторид–Ф-4МБ; 1 – 30, 2 – 40% оксифторида.

ются рефлексы, относящиеся не только к дифториду олова, но и к оксидам и даже оксифторидам:  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sn}_2\text{O}_2\text{F}_4$ , (рис. 5). При этом гало аморфной фазы также хорошо обозначено.

Данный факт подтверждает предположение, сделанное на основе анализа ИК-спектров: оксифторид в процессе получения композита частично кристаллизуется. Это не является неожиданным. Как указывалось выше, ранее [9, 10] при исследовании композитов, полученных при смешении того же стекла и полимера Ф2МБ, показано, что стекло частично кристаллизуется в процессе получения композита, причем кристаллизации способствует механическая обработка (перетирание).

Исходя из особенностей формирования композитов с полимером Ф2МБ при вариации содержания стекла 10–60%, в работе [10] было сделано предположение, что точки плавления композитов должны быть расположены в области температур 150–160°C и определяться температурой плавления полимера. ДСК-измерения показали, что это действительно так [10]. В случае использования в качестве полимера Ф-4МБ получен аналогичный результат. Температуры плавления композитов и полимера Ф-4МБ практически совпадают и составляют 270°C.

Таким образом, методом экструзионного смешения смесей, составленных из фторполимера Ф-4МБ (70–60 об. %) и оксифторидного стекла состава  $3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 97(40\text{SnF}_2-30\text{SnO}-30\text{P}_2\text{O}_5)$ , полу-

чены литевые композиты. Обнаружено, что в процессе смешения оксифторид подвергается частичной кристаллизации. Показано, что изменения температуры размягчения и химической структуры фторуглеродного полимера после экструзионного смешения с неорганическим оксифторидом не происходит. Это отражает отсутствие их молекулярного смешения, сохранение молекулярной структуры полимера и отсутствие химического взаимодействия с оксифторидом. Размеры частиц оксифторида в смешевых композитах составляют ~1 мкм, частицы объединяются в агломераты размерами до 10 мкм. Температуры плавления композитов и полимера Ф-4МБ практически совпадают и составляют 270°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетной темы АААА-А17-117030910084-4 и гранта ДВ № 18-3-014.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А. и др. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. М.: Интеллект, 2009. 347 с.
2. Urman K., Otaigbe J.U. // Prog. in Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1462.
3. Adalja S.B., Otaigbe J.U., Thalacker J. // Polym. Eng. Sci. 2004. V. 41. № 6. P. 1055.
4. Shaulov A. Yu., Berlin A.A. // Rec. Res. Devel. Polym. Science. 2012. T. 11. P. 21.

5. Шаулов А.Ю., Алиев И.И., Люмпанова А.Ю. и др. // Докл. РАН. 2007. Т. 413. № 2. С. 210.
6. Бузник В.М. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 7.
7. Адаменко Н.А., Большасов Е.Н., Бузник В.М. и др. Фторполимерные материалы. Т.: НТЛ, 2017. 600 с.
8. Лалаян В.М., Стегно Е.В., Грачев А.В. и др. // Докл. АН. 2016. Т. 468. № 6. С. 648.
9. Игнатьева Л.Н., Савченко Н.Н., Лалаян В.М. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 9. С. 1374.
10. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Zverev G.A. et al. // Polym. Eng. Sci. 2017. V. 57. P. 566–569.
11. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф. и др. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 30.
12. Xu X.J., Day D.E. // Phys. Chem. Glasses. 1995. V. 36. № 6. P. 264.
13. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
14. Ignatieva L.N., Bouznik V.M. // J. Fluor. Chem. 2012. V. 144. P. 17.
15. Xu X.J., Day D.E. // Phys. Chem. Glasses. 1990. V. 31. № 5. P. 183.
16. Xu X.J., Day D.E., Brow R.K., Callahan P.M. // Ibid. 1995. V. 36. № 6. P. 264.
17. Brown R.K., Phifer C.C., Xu X.J. et al. // Ibid. 1992. V. 33. № 2. P. 33.