# = ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ —

УДК 544.03:54-185

# ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ОКСИФТОРИДНОГО СТЕКЛА

# © О. Ж. Аюрова, Н. М. Кожевникова, Д. М. Могнонов, О. В. Ильина\*, М. С. Дашицыренова, В. Н. Корнопольцев

Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6 \* E-mail: olil2@yandex.ru

# Поступила в Редакцию 20 ноября 2019 г. После доработки 10 декабря 2019 г. Принята к публикации 17 февраля 2020 г.

Изучена термоокислительная деструкция полимерного композитного материала на основе политетрафторэтилена и оксифторидного стекла состава 18BaF<sub>2</sub>–31SiO<sub>2</sub>–19B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–24BaO–8TiO<sub>2</sub> в динамических условиях. Отмечено, что процесс разложения протекает в несколько стадий. Методом масс-спектрометрии исследованы газообразные продукты термоокислительной деструкции композитного материала. Результаты термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии показали стабилизирующее влияние оксифторидного стекла на устойчивость политетрафторэтилена при повышенных температурах.

Ключевые слова: политетрафторэтилен; оксифторидное стекло; термоокислительная деструкция DOI: 10.31857/S0044461820070051

Одним из важнейших свойств политетрафторэтилена (ПТФЭ) наряду с низким коэффициентом трения и хорошими диэлектрическими свойствами, определяющих области практического применения этого полимера, является высокая термостойкость. Еще более широкое практическое использование политетрафторэтилена обеспечивается за счет введения в полимер дисперсных наполнителей неорганической и органической природы, позволяющих существенно изменять физико-механические свойства и повышать износостойкость [1–3].

Ранее нами были получены полимерные композитные материалы на основе политетрафторэтилена и LiF-оксифторидного стекла и обнаружено существенное повышение их износостойкости по сравнению с чистым политетрафторэтиленом [4]. В связи с этим представляет интерес изучение влияния оксифторидного стекла на устойчивость ПТФЭ при повышенных температурах, что позволит прогнозировать поведение полученных композитов в широком температурном интервале.

Цель работы — получение композитного материала на основе политетрафторэтилена, модифицированного BaF<sub>2</sub>-оксифторидным стеклом, и исследование его термоокислительной устойчивости.

## Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали политетрафторэтилен марки ПН 1704 (КировоЧепецкий химический комбинат), ГОСТ 10007–80 «Фторопласт-4. Технические условия (с изменениями № 1, 2)».

Наполнитель для получения композитных материалов – оксифторидное стекло состава (мас%):  $18BaF_2-31SiO_2-19B_2O_3-24BaO-8TiO_2$  — синтезировали путем введения кристаллической фазы BaF\_2 при термообработке боросиликатного стекла в температурном интервале стеклования 500–850°С. В качестве исходных компонентов для синтеза BaF\_2оксифторидного стекла применяли BaF\_2 и оксиды SiO\_2, B\_2O\_3, BaO, TiO\_2 квалификации х.ч. Достижение равновесия в образцах стекла контролировали рентгенографически (автодифрактометр D8 ADVANCE Bruker). Оксифторидное стекло измельчали в планетарной мельнице и просеивали через сито 0.25.

Композиционные материалы готовили смешением в высокоскоростном смесителе ( $\omega = 3000$  об·мин<sup>-1</sup>,  $\tau = 30$  с). Массовая доля оксифторидного стекла в композитах составляла 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30%.

Образцы композиционных материалов для физико-механических испытаний получали прессованием под давлением 50 МПа и последующим спеканием образцов при  $T = 370 \pm 5^{\circ}$ С в печи с воздушной атмосферой по стандартной технологии (скорость нагрева 100 град·ч<sup>-1</sup>, выдержка 0.5 ч на 1 мм толщины образца, охлаждение в закрытой печи, нормализация при комнатной температуре в течение 1 сут).

Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) регистрировали на синхронном термоанализаторе STA 449C (Netzsch, Германия) при скорости подъема температуры 5 град мин<sup>-1</sup> в атмосфере воздуха.

Качественный анализ газообразных продуктов деструкции композитов в воздушной и инертной ат-

мосфере проводили на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 С (Netzsch, Германия), совмещенном с синхронным термоанализатором.

ИК-спектры образцов регистрировали в диапазоне 2000–400 см $^{-1}$  на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker, Германия).

Рентгенограммы образцов получали на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия).

#### Обсуждение результатов

Термоокислительная устойчивость политетрафторэтилена связана со строением его макромолекулы (наличие реакционноспособных групп, дефектность цепи, внутри- и межмолекулярные взаимодействия) и структурно-морфологическими характеристиками (степень кристалличности, особенности локального порядка в аморфных областях), которые во многом определяются методами и условиями формирования образцов [5–7].

Рентгенофазовый анализ исходного ПТФЭ (рис. 1, *a*) показал наличие в образце как аморфной составляющей, так и кристаллической фазы. Об этом свидетельствуют гало в области  $2\theta = 13-17^{\circ}$  и  $2\theta = 30-60^{\circ}$ , относимые к аморфной фазе, и рефлексы — к кристаллической фазе полимера. Взаимодействия полимерной матрицы с поверхностями оксифторидного стекла приводят к изменениям в структуре композита. На дифрактограмме композитного образца (рис. 1,  $\delta$ ) видно, что в диапазоне  $2\theta = 20-30^{\circ}$  появляется ряд рефлексов, соответствующих низкотемпературному кварцу  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в аморфной фазе наполнителя. С увеличением концентрации оксифторидного наполнителя в композитных материалах интенсивность рефлексов кварца на дифрактограммах увеличивается.



Рис. 1. Рентгенофазовый анализ исходного политетрафторэтилена (*a*), композиционного материала состава политетрафторэтилен/ВаF<sub>2</sub>-оксифторидное стекло (80/20 мас%) (*б*).

ИК-спектр исходного политетрафторэтилена характеризуется наличием интенсивных полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям групп CF<sub>2</sub> (1213 и 1150 см<sup>-1</sup>) и колебанию v(CC), проявляющемуся в виде перегиба при ~1250 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения при 1627 и 1389 см<sup>-1</sup> связаны с колебаниями концевой группы с двойной связью –CF=CF<sub>2</sub>. В области ниже 650 см<sup>-1</sup> располагаются полосы поглощения, соответствующие внеплоскостным колебаниям групп CF<sub>2</sub>: веерные колебания проявляются при 638, маятниковые — при 505 см<sup>-1</sup> (рис. 2) [8, 9].

ИК-спектр наполнителя характеризуется группой полос в области 1650–750 см<sup>-1</sup>, соответствующих колебаниям тригональных боратных единиц с различным числом концевых групп. Поглощение при 1389, 1240, 734 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям В–О в [ВО<sub>3</sub>]-треугольниках, при 1576 и 424 см<sup>-1</sup> — колебаниям группы В–О–Si, при 471 см<sup>-1</sup> — деформационным колебаниям Si–O–Si [10–12].

В ИК-спектре полученного композита политетрафторэтилен/ВаF<sub>2</sub>-оксифторидное стекло наблюдаются полосы поглощения в области 1100–1000 и 800–400 см<sup>-1</sup>, связанные с появлением колебаний треугольников [ВО<sub>3</sub>] и групп Si–O–Si в структуре α-SiO<sub>2</sub>.

Термоокислительную деструкцию композитного материала политетрафторэтилен/ВаF<sub>2</sub>-оксифторидное стекло изучали методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Пик фазового перехода при 330.5°С для исходного ПТФЭ сместился на 328.0°С для полученного композита. Разложение материала проходит в три стадии: 485–580, 590–730 и 735–800°С. Первая стадия характеризуется потерей 92–92.5% массы. На второй стадии потеря массы составила 6.5, на третьей — 0.5–0.6%. Основной период реакции протекает за 115 мин. Степень превращения композиционного материала при 735°С составляет 99.5%. Максимальное превращение происходит в интервале температур 500–570°С.

Кинетика реакции соответствует формальному порядку 1/3, энергия активации реакции составляет 371 кДж·моль<sup>-1</sup> (см. таблицу).

Введение оксифторидного стекла в полимерную матрицу оказывает термостабилизирующее влияние и снижает скорость выделения летучих продуктов (рис. 3,  $\delta$ ).

Использование метода масс-спектрометрии позволило установить, что основными продуктами термоокислительной деструкции композитного материала являются (приведено для М+): диоксид углерода  $(m/z = 44, I_{\text{отн}} = 100)$ , моноксид углерода  $(m/z = 28, I_{\text{отн}} = 100)$ , вода  $(m/z = 16, 17, 18, I_{\text{отн}} = 100)$ , С $_xH_y$ 

Константа скорости термоокислительной деструкции ВаF<sub>2</sub>-композита при различных температурах

<i>T</i> , °C	<i>k</i> ·10 <sup>−3</sup> , мин <sup>−1</sup>
500	1.49
525	1.67
540	2.01
590	5.82
700	7.41



Рис. 2. ИК-спектр композиционного материала состава политетрафторэтилен/ВаF<sub>2</sub>-оксифторидное стекло (80/20 мас%) (1), исходного политетрафторэтилена (2), ВаF<sub>2</sub>-оксифторидного стекла (3).



Рис. 3. Кривые термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии исходного политетрафторэтилена (*a*), композитного материала состава политетрафторэтилен/ВаF2-оксифторидное стекло (*б*).

 $(m/z = 29, I_{\text{отн}} = 13.44)$ , фтористый водород  $(m/z = 19, I_{\text{отн}} = 8.06; m/z = 20, I_{\text{отн}} = 18.28)$ .

Состав газообразных продуктов деструкции исходного политетрафторэтилена представлен СО, СО<sub>2</sub>,  $C_xH_y$ , H<sub>2</sub>O и HF, относительные интенсивности которых выше в сравнении с относительными интенсивностями композита. Помимо данных продуктов наблюдается выделение незначительного количества ацетальдегида  $C_2H_4O$ .

Относительная интенсивность кислорода, активно участвующего в процессе горения, для образца исходного ПТФЭ составляет 41.40, тогда как для композита — 89.25, что свидетельствует об образовании защитного барьера на поверхности образца полимерного композитного материала, препятствующего диффузии кислорода в объем композита и его окислению.

Методами ИК-спектроскопии, ДСК (рис. 2, 3) и масс-спектрометрии установлено, что в процессе термоокислительной деструкции композита формируется защитный керамический слой, являющийся эффективным барьером процессов тепло- и массопереноса на поверхности материала, что способствует устойчивости полученного композита при повышенных температурах.

#### Выводы

Получены термостабильные полимерные композитные материалы на основе политетрафторэтилена и оксифторидного стекла состава  $18BaF_2$ –  $31SiO_2$ – $19B_2O_3$ –24BaO– $8TiO_2$ . Установлено, что на поверхности образца полимерного композитного материала образуется защитный барьер, препятствующий диффузии кислорода в объем композита и окислению политетрафторэтилена, что способствует устойчивости композита при повышенных температурах.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (проекты № 0339-2016-0006 и 0339-2016-0007).

### Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. Р. В. Курбатову (лаборатория оксидных систем БИП СО РАН) за проведение измерений методом РФА.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### Информация об авторах

- Аюрова Оксана Жимбеевна, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4772-9133 Кожевникова Нина Михайловна, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3621-1611 Могнонов Дмитрий Маркович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3562-6284 Ильина Ольга Васильевна, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4417-9829 Дашицыренова Маргарита Сергеевна, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6926-3093
  - Корнопольцев Василий Николаевич, к.т.н.,
- ORCID: http://orcid.org/0000-0003-1970-2945

#### Список литературы

 Liu Z., Cai X., Ke X., You F., Zhang, Q., Gao X. Influence of CaCO<sub>3</sub>/glass fiber hybrid fillers on the mechanical and thermal properties of polytetrafluoroethylene // Adv. Polym. Tech. 2018. V. 37. N 8. P. 2811–2819. https:// doi.org/10.1002/adv.21953

- [2] Москалюк О. А., Самсонов А. М., Семенова И. В., Смирнова В. Е., Юдин В. Е. Механические свойства полимерных композитов с наночастицами диоксида кремния // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 2. С. 266–270. https://doi.org/10.21883/JTF.2017.02.44136.1963 [Moskalyuk O. A., Samsonov A. M., Semenova I. V., Smirnova V. E., Yudin V. E. Mechanical properties of polymeric composites with carbon dioxide particles // Technical Phys. 2017. V. 62. N 2. P. 294–298. https:// doi.org/10.1134/S1063784217020219].
- [3] Zongting Li, Ying Yuan, Minghao Yao, Lei Cao, Bin Tang, Shuren Zhang. Synthesis and characterization of PTFE/(Na<sub>x</sub>Li<sub>1-x</sub>)<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> composites with high dielectric constant and high temperature stability for microwave substrate applications // Ceram. Int. 2019. V. 45. N 17. Part A. P. 22015–22021. https:// doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.216
- [4] Аюрова О. Ж., Кожевникова Н. М., Могнонов Д. М., Дашицыренова М. С., Корнопольцев В. Н., Ильина О. В., Номоев А. В. Состав, структура и свойства композиционного материала на основе политетрафторэтилена и оксифторидной стеклокерамики // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 549–553 [Ayurova O. Z., Kozhevnikova N. M., Mognonov D. M., Dashitsyrenova M. S., Kornopol'tsev V. N., Il'ina O. V., Nomoev A. V. Composition, structure, and properties of a composite material based on polytetrafluoroethylene and oxyfluoride glass-ceramic // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 618–622.

https://doi.org/10.1134/S1070427218040134].

- [5] Odochian L., Moldoveanu C., Maftei D. TG-FTIR study on thermal degradation mechanism of PTFE under nitrogen atmosphere and in air. Influence of the grain size // Thermochim. Acta. 2014. V. 598. P. 28–35. https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.10.023
- [6] Odochian L., Moldoveanu C., Mocan, A. M., Carja G. Contributions to the thermal degradation mechanism under nitrogen atmosphere of PTFE by TG-FTIR analysis. Influence of the additive nature // Thermochim. Acta. 2011. V. 526. N 1–2. P. 205–212. https:// doi.org/10.1016/j.tca.2011.09.019
- [7] Кудашев С. В., Кузнецов М. В., Варфоломеев М. А., Емельянов Д. А., Гресь И. М., Ваниев М. А. Термическая и термоокислительная деструкция полиэтилентерефталата, модифицированного композицией на основе полифторированного спирта // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 3. С. 372–376 [Kudashev S. V.,

*Gres' I. M., Vaniev M. A., Kuznetsov M. V., Varfolomeev M. F., Emel'yanov D. A.* Thermal and thermo-oxidative destruction of poly(ethylene terephthalate) modified with formulation based on polyfluorinated alcohol // Russ. J Appl. Chem. 2018. V. 91. N 3. P. 412–416.

https://doi.org/10.1134/S1070427218030114].

[8] Игнатьева Л. Н., Бузник В. М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и модифицированных форм // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 39– 146 [Ignat'eva L. N., Buznik V. M. IR-spectroscopic examination of polytetrafluoroethylene and its modified forms // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 3. P. 677–685.

https://doi.org/10.1134/S1070363209030499].

- [9] Wang R., Xu G., He Y. Structure and properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) fibers // E-Polymers. 2017. V. 17. N 3. P. 215–220. https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0059
- [10] Еремяшев В. Е., Осипов А. А., Осипова Н. Л. Структура боросиликатных стекол при замещении катиона натрия катионами щелочноземельных металлов // Стекло и керамика. 2011. № 7. С. 3–6 [*Eremyashev V. E., Osipov A. A., Osipova N. L.* Effect of alkaline–earth cation substitution for sodium on the structure of borosilicate glasses // Glass Ceram. 2011. V. 68. N 7–8. P. 205–208. https://doi.org/10.1007/s10717-011-9353-5].
- [11] Еремяшев В. Е., Миронов А. Б. Влияние железа на структуру калиевых боросиликатных стекол // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 218– 222. https://doi.org/10.7868/S0002337X15020062 [*Eremyashev V. E., Mironov A. B.* Effect of Fe on the structure of potassium borosilicate glasses // Inorg. Mater. 2015. V. 51. N 2. P. 177–181. https:// doi.org/10.1134/S0020168515020065].
- [12] Батуева С. Ю., Кожевникова Н. М. Синтез и исследование прозрачных оксифторидных стекол, легированных ионами Eu<sup>3+</sup> // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1099–1104. https:// doi.org/10.1134/s0002337x18100032 [Batueva S. Yu., Kozhevnikova N. M. Preparation and characterization of Eu<sup>3+</sup>-doped transparent oxyfluoride glasses // Inorg. Mater. 2018. V. 54. N 10. P. 1039–1044. https:// doi.org/10.1134/S0020168518100035].