

УДК541.64:532.73:546.264-31

Строение ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена, полученных гидротермальным способом из промышленных отходов

В. М. БУЗНИК¹, Ю. Е. ВОПИЛОВ², С. А. ДЕДОВ³, Л. Н. ИГНАТЬЕВА⁴, А. С. МУРИН³, А. Г. СЛОБОДЮК⁴

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Ленинский проспект, 49, Москва 119991 (Россия)

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, ГСП-1, Москва 119991 (Россия)

E-mail: vopilov@polly.phys.msu.ru

³ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината им. Б. П. Константинова”, пер. Пожарный, 7, Кирово-Чепецк 613040 (Россия)

⁴Институт химии Дальневосточного отделения РАН, проспект 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток 690022 (Россия)

(Поступила 24.06.09)

Аннотация

Исследовано строение ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена, полученных термической обработкой его отходов перегретым паром. С использованием воды осуществлена конденсация полученных газообразных продуктов пиролиза. Установлены особенности молекулярного и морфологического строения порошка, выявлены возможности его практического применения. Технология позволяет в промышленном масштабе перерабатывать отходы в товарный продукт, решая одну из проблем фторполимерного производства.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, паротермальный способ переработки, особенности строения

ВВЕДЕНИЕ

Политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладая рядом уникальных свойств, находит применение во многих отраслях [1]. Вместе с тем имеется ряд факторов, ограничивающих более широкое применение ПТФЭ, в частности высокая стоимость полимера и большое количество отходов производства, сложных для повторного передела. В последнее время ведется активный поиск способов переработки промышленных отходов в полезный продукт. Так, пиролизом промышленных отходов получен ультрадисперсный порошок ПТФЭ товарной марки “Форум” [2], который нашел применение в качестве ресурсосберегающей

добавки к моторным маслам. Как показали исследования [3], порошок имеет индивидуальные особенности молекулярного, супрамолекулярного, морфологического строения, отличные от таковых для образцов промышленного фторопласта-4 (Ф-4). В данной работе исследовано строение порошка, полученного методом непрерывного пиролиза отходов Ф-4 с использованием перегретого водяного пара [4]. Следует отметить, что строение, свойства, области применения порошков ПТФЭ [3] в значительной мере зависят от типа технологии и режима синтеза, что определяет актуальность проводимых исследований строения порошков, в особенности полученных новым способом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Технология переработки отходов разработана на “Заводе полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината им. Б. П. Константинова” [4]. Согласно предложенной методике, полимер загружается в реактор в виде крошки со средним размером частиц 3–6 мм, полученной помолом отходов экструзионных изделий из Ф-4, и обрабатывается перегретым паром. Температура реакции пиролиза составляла 590–610 °С, массовое соотношение водяной пар : полимер = 10 : 1. Закалка пиролизата происходила путем впрыскивания в газовый поток деаэрированной воды. После сепарации водяного конденсата и газообразных продуктов пиролиза (в основном тетрафторэтилена, гексафторпропилена и октафторциклобутана) при пониженном давлении фильтрованием проводилось отделение мелкодисперсного порошка. Образец представлял собой влажный светло-бежевый порошок (так называемый первичный), который после прогрева при температуре 120 °С превращается в сыпучий порошок (обработанный). Очевидно, что использование воды в процессе получения порошка приведет к тому, что по строению он будет отличаться от порошков, полученных другими методами с более “мягкими” способами конденсации. В частности, наряду с фторуглеродными макромолекулами возможно образование молекулярных групп, содержащих водород.

Для исследования растворимости низкомолекулярных фракций порошка в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО₂) использовался статический метод (без протока СК-СО₂) на экспериментальной установке высокого давления, описанной в работе [5].

Морфология частиц порошка изучалась на электронном микроскопе LEO-1420 фирмы Zeiss (Германия). Функция размерного распределения частиц измерялась на установке Fritsch Particle Sizer Analysette 22. Исследование термических свойств проводилось с использованием установки STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch в диапазоне 20–600 °С со скоростью нагрева 10 К/мин. Рентгеновские дифракционные исследования проводились на установке Shimadzu XRD-6000 при комнатной температуре в диапазоне 3–110° (2θ) с шагом 0.02°.

Съемка спектров ЯМР ¹H, ¹⁹F производилась на твердотельном ЯМР-спектрометре Bruker Avance AV-300 в поле 7.04 Тл. Использовалась одноимпульсная последовательность, при экспериментах с вращением образца под магическим углом (ВМУ) применялось синхронизированное спиновое эхо с частотой вращения образца (15 кГц). В качестве эталона химического сдвига ¹⁹F использовался гексафторбензол, ¹H – гексаметилдисилоксан, ошибка измерения составляет 3 м.д., в экспериментах с ВМУ – 1 м.д.

Расчет химических сдвигов спектров ЯМР ¹H проводился с использованием программы Gaussian-03 [6]. Расчеты проводились в рамках методов HF (базис 6-31G) и DFT(B3LYP, базис 6-311+G(d)) [7]. Для проверки оптимальности выбора расчетной процедуры в работе проведен расчет геометрических параметров и ЯМР-спектров ряда модельных фторуглеродных молекул и гексаметилдисилоксана, относительно которого рассчитывались значения химических сдвигов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа морфологии частиц порошка показывают, что первичный образец состоит из агрегатов с размерами до десяти и более микрометров, которые образованы сферическими моночастицами микронного размера (рис. 1). Измеренная функция размерного распределения (рис. 2) подтверждает этот факт. В обработанном образце агрегаты распадаются на моночастицы. Разрушение агрегатов может быть связано с удалением из продукта в процессе термообработки связующей низкомолекулярных фракций ПТФЭ и других компонентов.

Термогравиметрическое исследование выявило различия между первичным и обработанным образцами (рис. 3). Так, для первичного образца наблюдается быстрая потеря массы при 50–80 °С, что, скорее всего, связано с удалением воды и низкомолекулярных фракций углеводородов. Потеря массы в этом температурном диапазоне составляет 12 %. В области температур 80–300 °С происходит медленное уменьшение массы, а выше 350 °С наблюдается интенсивная убыль массы.

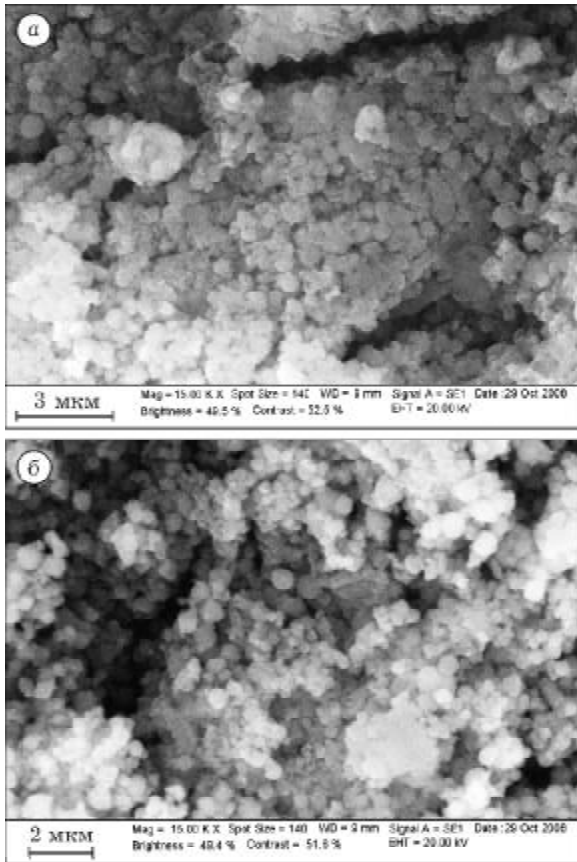


Рис. 1. СЭМ-изображение первичного (а) и обработанного (б) образцов.

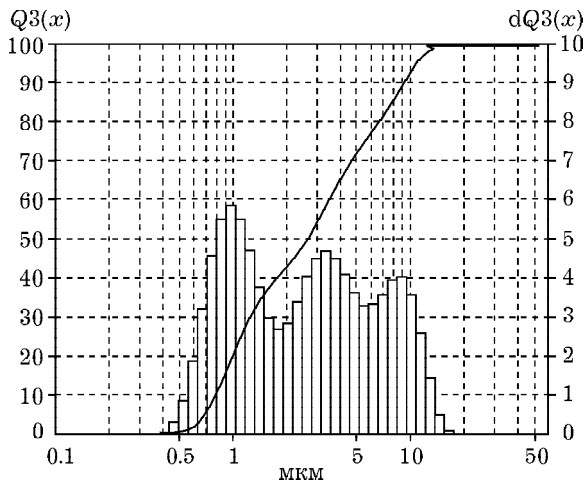


Рис. 2. Функция распределения частиц по размерам и кумулятивная функция порошка первичного образца.

Не исключено, что в этом температурном диапазоне происходит термическая деструкция или испарение некоторых фракций ПТФЭ, как это наблюдается для порошков марки “Форум” [8]. В обработанном образце ника-

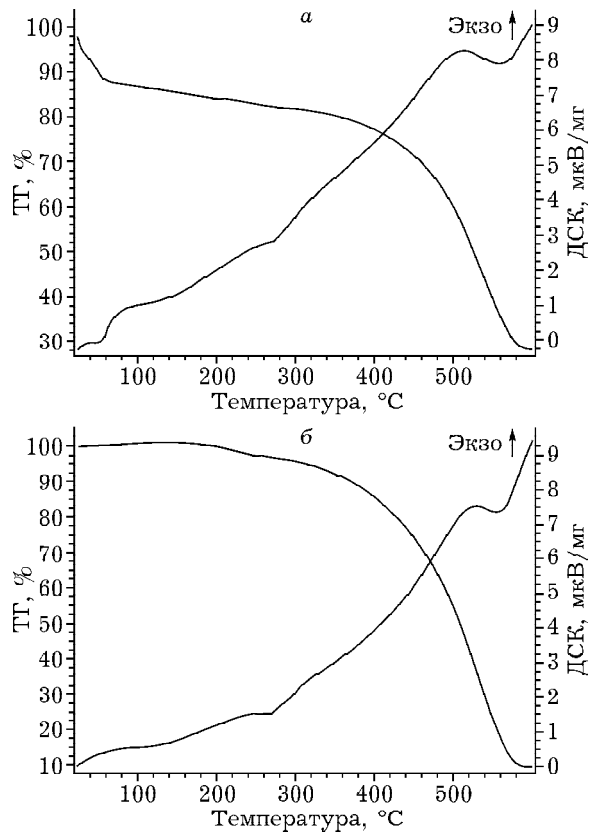


Рис. 3. Дериwаtографические данные исходного (а) и обработанного (б) образцов.

ких изменений на термогравиметрической кривой не наблюдается вплоть до 200 °С. Однако в области 350–575 °С заметна интенсивная потеря массы. Для обоих образцов на кривой ДСК при 280 °С проявляются эндотермические аномалии, которые можно связать с плавлением образцов. В образцах исходного продукта Ф-4 плавление происходит при более высокой температуре (>320 °С) [1]. Этот факт указывает на то, что в исследуемом порошке молекулярная масса полимерных цепей меньше по сравнению с исходным образцом порошка Ф-4. На это указывает и более низкая температура начала интенсивной потери массы в порошках (350 °С), тогда как для Ф-4 этот процесс наблюдается при 475 °С [8].

На рис. 4 представлены результаты исследования обработанного порошка методом дифракции рентгеновских лучей. На дифрактограмме присутствует интенсивный и характерный для ПТФЭ пик при $d/n = 4.90 \text{ \AA}$ ($2\theta = 18.01^\circ$), ряд пиков слабой интенсивнос-

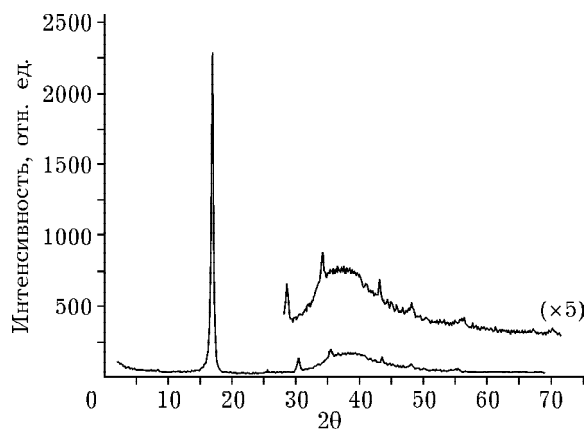


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма обработанного порошка, снятая при комнатной температуре.

ти и аморфное гало с центром при $2\theta = 38^\circ$ [9]. Кристаллическая фаза (группа симметрии $rbmt$) образована плотной упаковкой спиральных полимерных макромолекул вдоль гексагональной оси. На рентгенограммах исследуемого образца, в отличие от рентгенограммы исходного образца Ф-4, исчезают кристаллические пики с ненулевым значением по третьему индексу Миллера, что связано с разупорядочением по гексагональной оси кристаллической фазы [9]. Разупорядочение проявляется в хаотической разориентировке групп CF_2 , образующих макромолекулярную цепь, вокруг гексагональной оси и сдвиге макромолекул друг относительно друга. В то же время дифрактограмма исследуемого порошка полностью совпадает с дифрактограммой порошка “Форум”, за исключением того, что доля неупорядоченной фазы, характеризующая гало, в исследуемом образце заметно больше по интенсивности. Большая степень разупорядочения макромолекул в исследуемом образце закономерна, поскольку технология получения конденсированного порошка более жесткая.

Особенности молекулярного строения порошка исследовались методами ИК- и ^{19}F , 1H ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры порошков схожи с ИК-спектром ПТФЭ [10] и характеризуются набором интенсивных полос (505, 555, 625, 640, 1154, 1212 cm^{-1}), соответствующих макромолекулам фторполимера (рис. 5, а). Помимо этого в первичном образце наблюдаются полосы при 1786 и 1715 cm^{-1} , характерные для концевых групп $-CF=CF_2$ и $-C=O$, обычно присутствующих в низкомо-

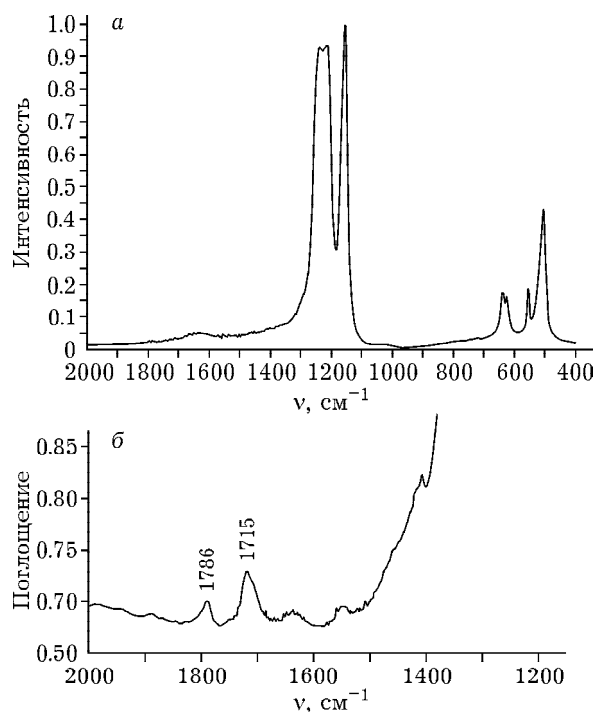


Рис. 5. ИК-спектры обработанного образца (а) и фрагмент спектра образца, полученного при более высокой концентрации фторполимера в исследованной таблетке (б).

лекулярных фракциях [10]. Дополнительные полосы имеют слабую интенсивность (см. рис. 5, б), проявляются значительно слабее, чем в спектрах порошка “Форум”, и становятся заметными лишь при специальных условиях эксперимента. Этот факт указывает на меньшую долю низкомолекулярной фракции. Полосы, наблюдаемые при больших значениях волнового вектора, связаны с водой, присутствующей в КВг.

Отличие спектров ЯМР ^{19}F первичного образца от спектров порошка Ф-4 состоит в наличии??? линии, сдвинутой ??? на 40 мд. Эта линия соответствует концевым олефиновым и трифторметильным группам [11], характерным для низкомолекулярных фракций. Интенсивность этой компоненты существенно меньше по сравнению со спектрами образцов “Форум”, что согласуется с данными ИК-спектроскопии. Асимметрия линии, наблюдаемая в правом плече спектральной линии, связана с анизотропией химического сдвига ядер фтора в CF_2 -группировках. Ширина спектра при комнатной температуре на половине высоте сигнала составляет 18 кГц для обработанного образца, что несколько больше по сравне-

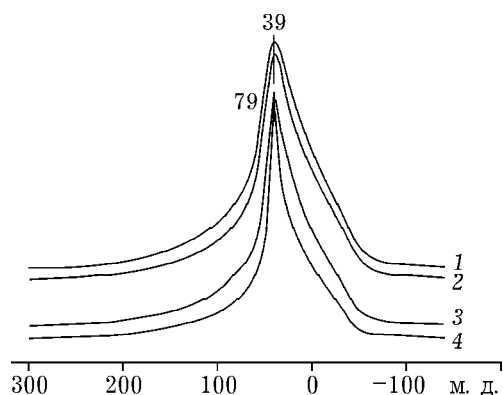


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{19}F исследованного образца (1, 3) и $\Phi 4\text{-M}$ (2, 4). T , $^{\circ}\text{C}$: 27 (1, 2), 147 (3, 4).

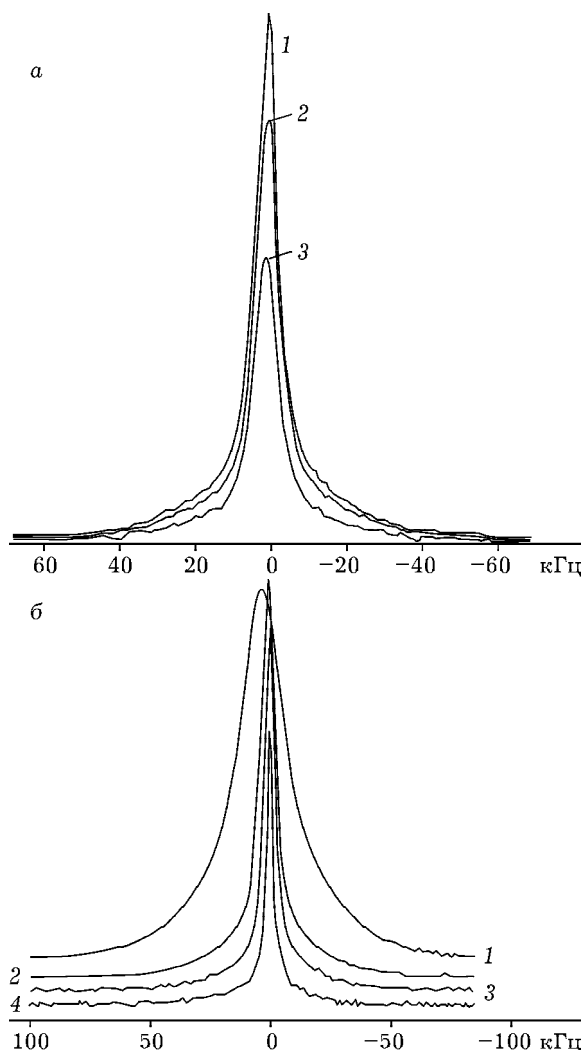


Рис. 7. ^1H ЯМР-спектры образцов (а), зарегистрированные при температуре 30°C : 1 – исходный, 2, 3 – после прогрева до 150 и 370°C соответственно; зависимость формы линии ^1H ЯМР-спектров (б) при температурах -110 , 30 , 150 , 370°C (кривые 1–4 соответственно).

нию с таковой для образца $\Phi 4$ (16 кГц). При нагреве наблюдается сужение спектров для обоих образцов: при температуре 150°C значение ширины спектров составляет 13 и 8 кГц соответственно.

В отличие от других порошков ПТФЭ, включая “Форум”, для исследуемого образца обнаружены ЯМР-сигналы протонов слабой интенсивности, что указывает на присутствие в образце молекулярных образований, содержащих протоны (рис. 6). Нагревание обработанных образцов при температурах 150 и 370°C и последующая регистрация спектров при комнатной температуре выявили уменьшение интенсивности сигнала, что свидетельствует о частичном удалении из образцов молекулярных образований (рис. 7).

В низкотемпературных спектрах обработанного образца вплоть до температуры 125°C не проявляется дублетная структура, характерная для молекул воды, что может указывать на ее отсутствие. Косвенно это предположение подтверждают данные по второму моменту низкотемпературного спектра, который равен 740 кГц 2 (40 Гс 2), тогда как для кристаллизационной воды характерны значения ~ 1000 кГц 2 (55 Гс 2). Значение второго момента в большей мере соответствует данным, характерным для метильных групп ($430\text{--}600$ кГц 2) [12].

При прогреве образца спектр сужается, что отражается на температурной зависимости второго момента и ширины спектральной линии (рис. 8) и связано с возрастанием как ориентационной подвижности содержащих протоны молекул выше температуры 70°C , так и диффузионной подвижности при температуре выше 180°C . По температурной

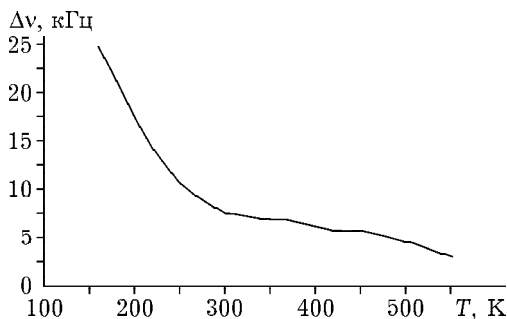


Рис. 8. Температурная зависимость ширины линии ^1H ЯМР-спектра.

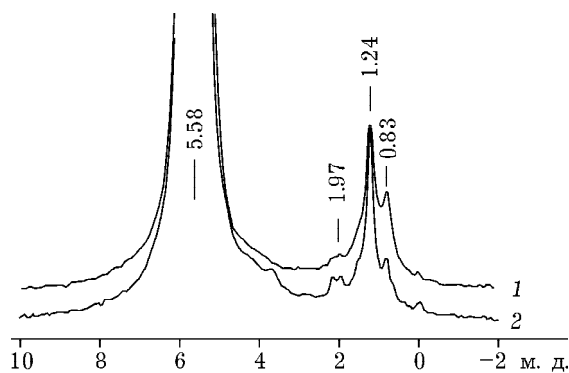


Рис. 9. ^1H ЯМР ВМУ-спектры образцов, снятые при комнатной температуре: 1 – первичный, 2 – после прогрева до 370 °С.

зависимости с использованием соотношения Уо–Федина, связывающего температуру сужения спектра T_c с энергией активации E_a ($E_a = 154.7T_c$), можно оценить порядок энергии активации движения молекул [13]. Для ориентационного движения она не превышает 23 кДж/моль, а для диффузионного составляет 71 кДж/моль.

Для выяснения природы молекул, содержащих протоны, сняты спектры ЯМР ^1H с вращением образца под магическим углом (рис. 9). Это позволило увеличить разрешение и провести численные измерения химических сдвигов выделенных компонент. (Вращательные сателлиты на рис. 9 не приведены.) Разрешенный спектр представляет собой интенсивный синглет с химическим сдвигом 5.58 м.д. и слабоинтенсивным мультиплетом перекрывающихся линий при меньших значениях химических сдвигов (1.97, 1.24, 0.83 м.д.) (см. рис. 9).

Привязку сигналов к определенным молекулярным группировкам можно провести с помощью квантово-химических расчетов химических сдвигов резонансных линий [14]. По теоретическим оценкам, химический сдвиг протонов для фрагмента $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-CF}_3$ хорошо совпадает со значением сигнала основной компоненты спектра (5.50 м.д.). На основании этого можно предположить, что основная форма включения водорода в образце – это замещение одного фтора в группе CF_2 на протон. Проведены расчеты химических сдвигов водородсодержащих молекул, которые могут присутствовать в образце. Величина сдвига сигнала молекулярного фрагмента -C(=O)CH_3 составляет 2.01 м.д., поэтому его вполне можно отнести к одной из ком-

понент мультиплета. Для фрагмента $\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{-C(CH}_3)_3$ величина сдвига метильных групп, ближайших к фторуглеродной части макромолекулы, равна 1.17 м.д., тогда как для удаленных она составляет 0.89 м.д. Полученные данные также позволяют отнести их к указанному фрагменту. Доля мультиплета в общем спектре составляет 15 % до прогрева и 9 % после прогрева, что указывает на потерю соответствующих водородсодержащих молекул при нагревании.

Ранее было показано, что низкомолекулярная фракция порошка “Форум” растворяется в сверхкритическом диоксиде (СК-CO_2) при определенных термодинамических режимах [5], благодаря чему можно получать фторполимерные покрытия наноразмерной толщины, способные обеспечить сверхгидрофобность поверхности. Проведен эксперимент на ряде ультрадисперсных порошков ПТФЭ при одинаковых технологических условиях: температура 75 °С, давление 500 атм, вместимость реакционной кюветы 12 мл, масса исходной навески 0.7 г. Растворимость исследуемого порошка составила 15 мас. %, тогда как для порошков торговых марок “Форум” и “Флуралит” она равна 12 и 7 % соответственно. Несмотря на то что доля низкомолекулярной фракции в исследуемом порошке меньше по сравнению с таковой для порошка марки “Форум”, показатель растворимости этой фракции оказался выше. По-видимому, это связано с растворимостью аморфной компоненты, доля которой в исследуемом образце выше по сравнению с таковой для порошка марки “Форум”. Данное предположение основано на том факте, что аморфный фторполимер марки Teflon AF 2400 хорошо растворяется в СК-CO_2 [5]. Благодаря этому становится возможным в значительном количестве получать растворимый в СК-CO_2 материал, используемый для нанесения сверхтонких фторполимерных покрытий на материалы и изделия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная авторами гидропаротермальная технология пиролиза промышленных отходов позволяет получать товарный ультрадисперсный порошок ПТФЭ из отходов про-

изводства. Проведенные с использованием ряда физических методов экспериментальные исследования и квантово-химические расчеты выявили особенности молекулярного, супрамолекулярного, кристаллического и морфологического строения порошков. В составе порошка обнаружены и идентифицированы молекулярные образования, содержащие водород. Установлено наличие в порошке низко- и высокомолекулярных фракций ПТФЭ, при этом для высокомолекулярной фракции характерна более низкая молекулярная масса по сравнению с таковой для исходного ПТФЭ, из которого получается порошок. В низкомолекулярной фракции обнаружены дополнительные группировки, которые лимитируют рост макромолекул и обеспечивают разветвленность полимера. Выявлено наличие кристаллической и неупорядоченной фаз, при этом первая имеет особенности строения, связанные с вращательным разупорядочением CF_2 -группировок вдоль гексагональной оси. Доля неупорядоченной фазы в исследуемом порошке гораздо выше, чем в порошке марки "Форум", полученном термогазодинамическим методом. Форма частиц порошка близка к сферической, при этом наблюдается образование агломератов из отдельных частиц. Выявлена эффективная растворимость части порошка в сверхкритическом диоксиде углерода. На основании полученных данных о строении порошка можно предположить, что после термической обработки он может использоваться: в качестве ресурсосберегающих добавок в машинные масла, для получения композитов на основе фторполимеров и вы-

деления фракций фторполимеров растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Паншин А. Ю., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 232 С.
- 2 Бузник В. М., Цветников А. К., Матвеев Л. А. // Хим. уст. разв. 1996. № 4. С. 489–496.
- 3 Бузник В. М., Фомин В. М., Алхимов А. П., Игнатьева Л. Н., Цветников А. К., Кудрявый В. Г., Косарев В. Ф., Губин С. П., Ломовский О. И., Охлопкова А. А., Уваров Н. Ф., Клинков С. В., Шабалин И. И. Металл-полимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005 С. 260.
- 4 А. В. Мулин, Дедов С. А., Новикова М. Д., Шабалин Д. А., Блинов И. Б., Шарапов Д. С., Мангутов Р. З. Утилизация отходов политетрафторэтилена пиролизом в присутствии водяного пара // Фторполимерные материалы. Научно-технические, производственные и коммерческие аспекты: тез. докл. Кирово-Чепецк. 2008. С. 27.
- 5 Галлямов М. О., Никитин Л. Н., Николаев А. Ю., Образцов А. Н., Бузник В. М., Хохлов А. Р. // Коллоид журн. 2007. Т. 69, № 4. С. 448–462.
- 6 Frish M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Rev. B 04. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 2003.
- 7 Foresman J. F., Frisch E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian, Inc. USA, 1996. 302.
- 8 Бузник В. М., Михалин И. Н., Семянников П. П., Кухлевская Т. С., Цветников А. К., Карташов А. В. // Хим. уст. разв. 2004, Т. 12, № 6. С. 605–610.
- 9 Bouznik V. M., Kirik S. D., Solovyev L. A., Tsvetnikov A. K. // Powder Diffraction. 2004. Vol. 19, No. 2. P. 135–141.
- 10 Игнатьева Л. Н., Бузник В. М. // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, № 3. С. 139–146.
- 11 Игнатьева Л. Н., Цветников А. К., Лившиц А. Н., Салдин В. И., Бузник В. М. // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43, № 1. С. 69–73.
- 12 Powles J. G., Gutowsky H. S. // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. P. 1695–1703.
- 13 Уо Дж. С., Федин Э. И. // ФТТ. 1962. Т. 4, № 8. С. 2233–2237.
- 14 Бузник В. М., Габуда С. П., Игнатьева Л. Н., Козлова С. Г., Цветников А. К. // Журн. структ. химии. 2003. Т. 44, № 6. С. 1152–1155.