

УДК 546.16, 547.1

А.К.ЦВЕТНИКОВ

## Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение

*Представлены результаты исследований по созданию новых высокодисперсных фторуглеродных материалов методом термоградиентного синтеза (ТГС). Метод ТГС позволил создать уникальный высокодисперсный фторполимер ФОРУМ® и товарный продукт на его основе – антифрикционную противоизносную добавку к маслам и смазкам.*

*Ключевые слова: фторуглеродные материалы, синтез, свойства, применение.*

**Thermo-gradient method of synthesis of nano- and microdispersed fluorocarbon materials. Properties and application.** A.K.TSVETNIKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*The paper summarizes the results of studies on development of novel highly dispersed fluorocarbon materials using the method of thermal gradient synthesis (TGS). TGS method enabled us to develop a unique highly dispersed fluoropolymer (FORUM®) and a commercial product on its basis – anti-friction anti-wear additives to oils and lubricants.*

*Key words: fluorocarbon materials, synthesis, properties, application.*

Одним из перспективных направлений получения нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов является термоградиентный синтез (ТГС), основанный на резких перепадах температур и ударном температурном воздействии на вещество в реакционной зоне.

Впервые проточный термоградиентный метод получения фторидов был разработан нами для получения гексафторида платины. Гексафторид платины – сильнейший окислитель, неустойчив при температуре синтеза. Для того чтобы предотвратить разложение гексафторида платины, его необходимо как можно быстрее выводить из зоны реакции. Для этих целей использовался поток охлажденного до температуры  $-180^{\circ}\text{C}$  газообразного фтора, проходящего над разогретой до  $400^{\circ}\text{C}$  платиной. Другой метод заключался в том, что нагретую до  $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$  платину помещали в жидкий фтор. Результатом был гексафторид платины с выходом до 95% [2, 5].

Для получения особо чистого терморасширенного графита (ТРГ) методом термоудара в вакууме нами использовался гидрат гидроокиси графита [4]. В результате термоудара молекулы воды, находящиеся между углеродными слоями графита, разрывают поликристаллическую структуру, что приводит к многократному увеличению объема и образованию микро- и нанопор. В результате образуется высокодисперсный графит с повышенной реакционной способностью.

Использование ТРГ для синтеза интеркалированных соединений графита (ИСГ) с высшими фторидами переходных металлов и платины привело к получению ИСГ более

---

ЦВЕТНИКОВ Александр Константинович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: tsvetnikov@ich.dvo.ru

высоких стадий внедрения, чем с обычным графитом:  $C_{10}MoF_6$ ,  $C_8MoF_5$ ,  $C_{16}VF_5$ ,  $C_{23}NbF_5$ ,  $C_{14}TaF_5$ ,  $C_8PtF_6$  [20].

Синтез ковалентных соединений графита (КСГ) также протекает с большей степенью окисления углеродной матрицы в случае применения ТРГ [16, 19]. С целью диспергирования и доокисления фтороксида графита был создан метод химического и термического удара, суть которого заключается в бурно протекающем гидролизе  $BrF_3$ , интеркалированном в матрицу оксида графита [3]. В процессе гидролиза образуется атомарный кислород, происходит сильный разогрев КСГ с образованием паров воды и, как следствие, разрыхление структуры и доокисление углеродной матрицы. Лишь благодаря интенсивному теплоотводу из зоны реакции избытком холодной воды удается избежать возгорания и взрыва КСГ.

Помимо графита большой интерес для получения высокодисперсных фторуглеродных материалов представляет природный полимер растительного происхождения – лигнин. Наиболее типичный фрагмент молекулы лигнина можно представить состоящим из 20 мономерных единиц, из которых две п-оксифенилпропановые, одна сиригилпропановая, остальные гваяцилпропановые. Гидролизный лигнин является экологически опасным отходом химической переработки древесины, его утилизация все еще остается актуальной задачей. Взаимодействие лигнина с трифторидом брома и последующий гидролиз полученного продукта приводят к получению высокодисперсного фторлигнина [11]. В процессе обработки лигнина смесью азотной и плавиковой кислот происходит его разрыхление, нитрование и фторирование [18].

Ряд синтезированных нами высокодисперсных фторуглеродных соединений, представленный в виде:  $C_xMeF_y-C_8O_{4,60}F_{2,00}-C_9O_{5,8}F_{5,9}$ , по степени фторирования приближается к составу  $CF_2$ . Интерес к фторуглеродному полимеру политетрафторэтилену (ПТФЭ) позволил разработать новый метод диспергирования ПТФЭ, основанный на том же концептуальном подходе: термоударное воздействие на него в термоградиентных условиях. В результате удалось получить микродисперсный монофракционный порошок, сферические частицы которого состоят из множества нанопленок (рис. 1).

Все синтезированные фторуглеродные высокодисперсные материалы уникальны, представляют большой практический интерес в качестве катодных материалов для циклируемых и разовых химических источников тока [3, 9, 11]; для создания антифрикционных противоизносных высокотемпературных и химически стойких покрытий на различных материалах [12]; для снижения виброактивности механизмов [14]; пьезополимерных материалов; реагентов – понизителей вязкости буровых растворов [1]; в качестве биоцидного компонента для противообрастающих красок морских судов [13, 18]; наполнителей композиционных материалов для придания новых полезных свойств [6] и т.д.

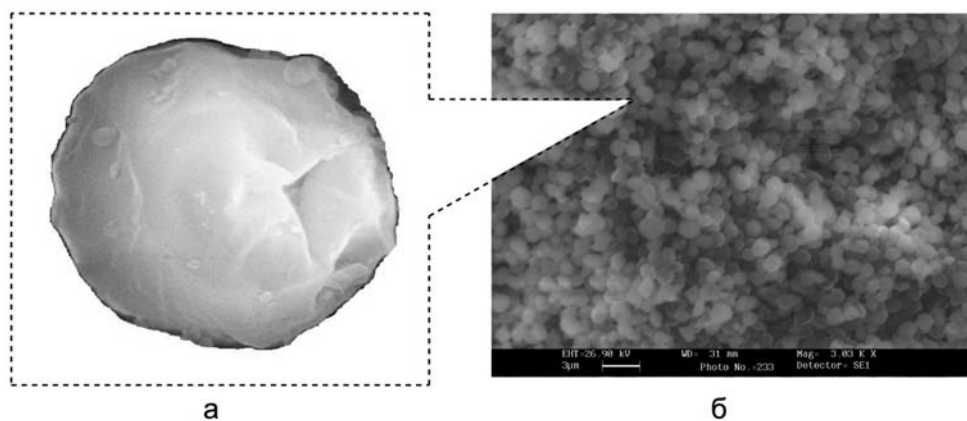


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) частицы (а) и порошка (б) ПТФЭ

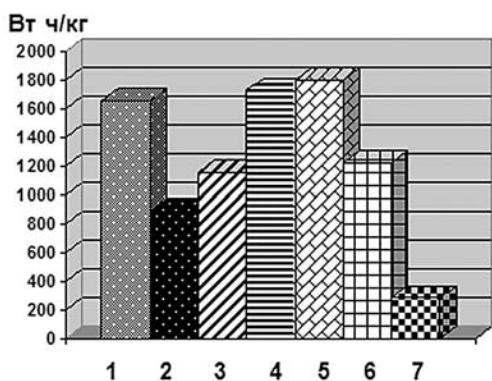


Рис. 2. Катодные материалы с металлической проводимостью на основе ИСГ для ЛХИТ: 1)  $C_{16}VF_5$ ; 2)  $C_{23}NbF_5$ ; 3)  $C_{13}TaF_5$ ; 4)  $C_8MoF_5$ ; 5)  $C_{10}MoF_6$ ; 6)  $C_8PtF_6$ ; 7)  $Ag_2O$

Катодные материалы на основе ИСГ исследовались в составе литиевых химических источников тока (ЛХИТ) типоразмера BR1225 на лабораторном стенде. В качестве анода использовался металлический литий, электролит – пропиленкарбонат с добавкой ионогенной соли – перхлората лития. ИСГ в качестве катодных материалов, несмотря на свою относительно невысокую энергоёмкость, имеют высокую электропроводность, сравнимую с металлами (рис. 2).

Исследование циклируемости ЛХИТ с катодами на основе ИСГ показало, что практически все они могут представлять интерес в качестве вторичных ЛХИТ. Наиболее перспективными являются катод-

ные материалы на основе  $C_xVF_5$ .

Ковалентные фторуглеродные соединения обладают высоким сопротивлением и, соответственно, низким разрядным током, но при этом – большой энергоёмкостью в пересчете на массу катода до 4800 Вт·ч/кг.

Применение в ЛХИТ катодных материалов на основе модифицированного ПТФЭ может поднять энергоёмкость ЛХИТ на 35% по сравнению с монофторидом графита и в несколько раз снизить себестоимость, так как технология получения монофторида графита основана на использовании газообразного фтора и обусловлена высокими требованиями к безопасности производства (табл. 1).

Таблица 1

Катодные материалы на основе КСГ для ЛХИТ

Вещество, реакция	$E_0$ , В	Уд. ёмкость, А·ч/кг	Уд. энергия, Вт·ч/кг
$\sim CF_2 + 2Li \rightarrow 2LiF + C$	3,2	1100	3520
$C_{8,4,6}O_{2,2}F_{2,2} + 11,4Li \rightarrow 8C + 2,2LiF + 4,6Li_2O$	3,2	1445	4626
$C_{9,5,8}O_{5,8}F_{5,9} + 18Li \rightarrow 6LiF + 6Li_2O + 9C$	3,2	1520	4860
$C_8O_2(OH)_2 + 6Li \rightarrow 8C + 2Li_2O + 2LiOH$	3,0	1007	3027

В результате поисковых исследований разработан новый класс пьезополимерных материалов на основе слоистых интеркалированных и ковалентных соединений графита (ИиКСГ). Предварительные исследования в Институте химии ДВО РАН показали, что соединения на основе оксида и фтороксида графита обладают ярко выраженным пьезоэффектом, превосходящим, например, широко распространенный цирконат-титанат свинца ЦТС-19 по ряду параметров (табл. 2).

Характерной и очень перспективной особенностью ИиКСГ является возможность регулирования химических и физических свойств, на молекулярном уровне изменяются степень окисления углеродной матрицы, энергия ковалентных связей и соотношение атомов интеркалата.

Полимерные пьезоэлектрические покрытия позволяют создавать пьезоэлектрические акустические преобразователи, виброактивные краски, способные гасить любые колебания поверхности за счет исключения вероятности резонанса. Тонкие пленки оксида графита обладают оптической прозрачностью и могут быть использованы для стеклянных

**Характеристики пьезополимерных материалов на основе слоистых интеркалированных и ковалентных соединений графита (ИиКСГ)\***

Материал	Пьезомодуль, $d_c, d_{33}$ , Кл/н	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	Параметр качества в режиме приема, $K_{прс}, K_{пр.33}$ , Па <sup>-1</sup>	Скорость продольных упругих волн, $C_c$ м/с	Плотность, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Волновое акустическое сопротивление, $\rho C_c \cdot 10^6$ , кг/м <sup>2</sup> ·с	Темп. Кюри, °С
ЦТС-19	$2 \cdot 10^{-10}$	1525	$2,96 \cdot 10^{-12}$	3000	7000	21	290
ИиКСГ							
$C_8O_4F_2$	$4,3 \cdot 10^{-11}$	14	$1,5 \cdot 10^{-11}$	530	1820	0,96	250
$C_8O_2H_{1,5}$	$1,37 \cdot 10^{-9}$	360	$5,9 \cdot 10^{-10}$	577	1745	1	120
$C_8O_{1,5}H$	$4,35 \cdot 10^{-9}$	240	$8,9 \cdot 10^{-9}$	350	1620	0,56	120
$C_8O_4H_2$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	52,4	$1,1 \cdot 10^{-7}$	530	1560	0,82	120

\* Данные получены совместно с Г.Г.Глухоманюком.

поверхностей. Подобные покрытия могут найти широкое применение на транспорте, в медицине, звуковой технике и других областях.

В Институте химии ДВО РАН организовано опытное производство ультрадисперсного порошка ФОРУМ®, в качестве сырья использующее отходы ПТФЭ [7, 8, 10]. Технологическая схема установки приведена на рис. 3.

Предлагаемый неэнергоемкий высокопроизводительный метод позволяет использовать любые отходы ПТФЭ, включая композиты, что существенно уменьшает себестоимость продукции. Малые размеры частиц (0,1–1 мкм), низкая молекулярная масса, наличие на поверхности активных центров обеспечивают высокую адгезию ПТФЭ к металлу, стеклу и другим твердым материалам, позволяя наносить тонкий полимерный слой.

С целью расширения областей применения низкомолекулярного субмикронного порошка ПТФЭ ФОРУМ® термодеструкцию блочного ПТФЭ проводили в восстановительной атмосфере [9]. При этом низкая молекулярная масса и наличие водорода

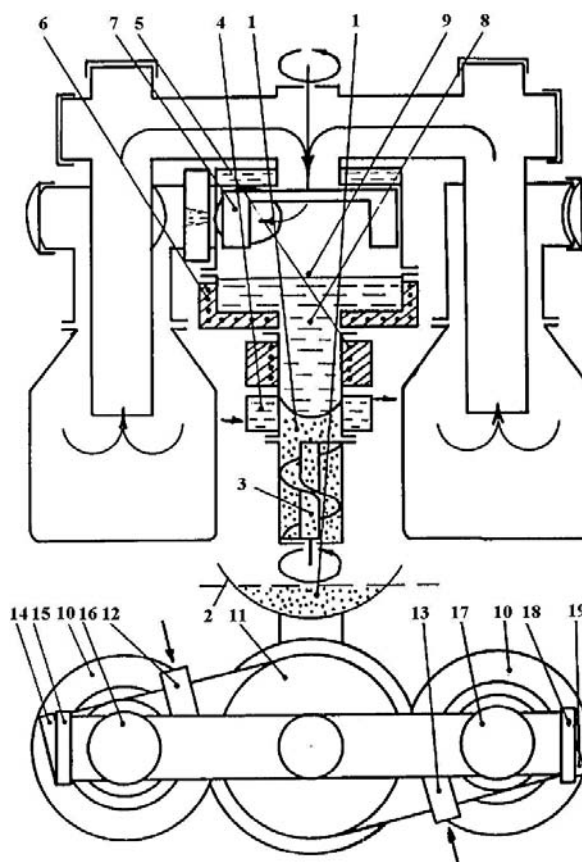


Рис. 3. Схема установки для получения высокодисперсного ПТФЭ ФОРУМ®. 1 – крошка ПТФЭ, 2 – бункер, 3 – шнековый питатель, 4, 11–13 – холодильники, 5 – зона предварительного нагрева, 6 – реактор, 7 – центробежный вентилятор, 8, 9 – расплав, 10 – циклоны, 14–19 – рабочие отверстия

в полимерной цепи ПТФЭ повышают лиофильность и реакционную способность молекул ПТФЭ, что позволило использовать полученный порошок в качестве катодного материала для ЛХИТ.

С целью повышения адгезии частиц ПТФЭ к металлу и стабилизации ПТФЭ-суспензии в случае применения порошка ФОРУМ® в составе масляных композиций для антифрикционных противоизносных добавок к маслам и смазкам термическую деструкцию ПТФЭ проводили в присутствии кислорода [15].

Области практического применения высокодисперсного ПТФЭ обширны: протекторные покрытия на металлических изделиях [17], работающих в агрессивных и стерильных средах, антипригарные и антифрикционные покрытия, нейтральные наполнители для парфюмерных и медицинских препаратов, сухие смазки и компоненты противопожарных средств, добавки к маслам для снижения виброактивности механизмов и т.д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 1336531 РФ, МКИ<sup>4</sup> C07G 1/00. Способ получения реагента-понижителя вязкости промывочных жидкостей / Уминский А.А., Карасева Э.Т., Городнов В.Д. [и др.] 4 с.: ил.
2. А. с. 1419069 РФ, МКИ<sup>4</sup> C01C 55/00. Способ получения гексафторида платины / Цветников А.К., Уминский А.А. 3 с.: ил.
3. А. с. 1683284 РФ, МКИ<sup>5</sup> C01B 31/00. Способ получения оксифторида графита / Цветников А.К., Уминский А.А., Манухин А.Ф. 3 с.: ил.
4. А. с. 1761665 РФ, МКИ<sup>5</sup> C01B 31/00. Гидрат гидроокиси графита и способ его получения / Уминский А.А., Цветников А.К., Назаренко Т.Ю. [и др.]. 5 с.: ил.
5. Зеер Э.П., Фалалеев О.В., Иванов Ю.Н. и др. Изучение реориентации октаэдрических молекул PtF<sub>6</sub> в твердой фазе методом ЯМР <sup>19</sup>F // Хим. физика. 1989. Т. 8, № 8. С. 1067-1077.
6. Металлополимерные нанокompозиты. Получение, свойства, применение / В.М.Бузник, В.М.Фомин, А.П.Алхимов и др. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
7. Пат. РФ 1763210. МКИ<sup>5</sup> B29B 17/00. Установка для переработки политетрафторэтилена / Цветников А.К., Уминский А.А., Царев В.А. 4 с.: ил.
8. Пат. РФ 1775419, МКИ<sup>5</sup> C08J 11/04. Способ переработки политетрафторэтилена / Цветников А.К., Уминский А.А. 4 с.: ил.
9. Пат. РФ 1808194, МКИ<sup>5</sup> C08F 8/50, C08J 11/18. Способ получения полифторуглерода / Цветников А.К., Уминский А.А. 4 с.: ил.
10. Пат. РФ 2035308, МКИ<sup>5</sup> B29B 17/00. Установка для переработки политетрафторэтилена / Цветников А.К. 4 с.: ил.
11. Пат. РФ 2036135, МКИ<sup>6</sup> C01B 31/00. Способ получения фторированного углеродного материала / Цветников А.К., Назаренко Т.Ю. 3 с.: ил.
12. Пат. РФ 2068037, МКИ<sup>6</sup> C25D 11/18. Способ получения композиционных покрытий на Al и его сплавах / Гнеденков С.И., Гордиенко П.С., Хрисанфова О.В. и др. 5 с.: ил.
13. Пат. РФ 206841, МКИ<sup>6</sup> C07G1/00. Способ получения биоцида на основе производных лигнина / Цветников А.К., Каплин Ю.М. 4 с.: ил.
14. Пат. РФ 2084716, МКИ<sup>6</sup> F16C 17/00. Способ снижения виброактивности / Глухоманюк Г.Г., Цветников А.К. 4 с.: ил.
15. Пат. РФ 2100376, МКИ<sup>6</sup> C08F 114/26, C08J 11/04, 11/10. Способ получения тонкодисперсного ПТФЭ и содержащая его масляная композиция / Цветников А.К., Бузник В.М., Матвеев Л.А. 5 с.: ил.
16. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеев Л.А., Мищенко Н.М. Влияние стадии интеркалирования на состав и свойства оксидов графита // ЖНХ. 1997. Т. 42, № 5. С. 705-710.
17. Цветников А.К., Калачева Т.А., Бузник В.М. Влияние ультрадисперсного политетрафторэтилена ФОРУМ® на химическую стойкость лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. № 1. С. 20-21.
18. Цветников А.К., Игнатъева Л.Н., Каплин Ю.М., Бузник В.М. Переработка лигнина с использованием конверсионных продуктов и производственных отходов // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. С. 299-305.
19. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеев Л.А., Николенко Ю.М. Синтез и исследование фтороксидов графита // ЖНХ. 1992. Т. 37, № 3. С. 483-490.
20. Tsvetnikov A.K., Uminsky A.A., Kulikov A.P., Falaleev O.F. Study on intercalation of platinum hexafluoride in thermoexpanded graphite // VI Int. Symp. Intercal. Comp.: Material Science Forum. 1992. Vol. 91/92. P. 107-111.