

## ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

УДК 678.743

Л. А. ФЕНЬКО

### ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси*

*(Поступила в редакцию 5.10.2010)*

Внимание исследователей к фторполимерам обусловлено их ценными свойствами, а также возможностью переработки таких полимеров в изделия при сравнительно невысоких температурах и без выделения низкомолекулярных летучих продуктов [1]. Высокая энергия связи С–F приводит к комплексу необычных свойств фторполимеров, в частности, к очень высокой химической и термической стойкости, высокой электрической прочности, низкому коэффициенту трения, огнестойкости и гидрофобности изделий на их основе [2]. Благодаря этим свойствам, фторполимерные мембраны применяют для фильтрации неводных растворов, в качестве контакторов для удаления растворенных газов из воды, для стерилизации и осветления агрессивных сред (концентрированных растворов щелочей, кислот, коррозионно-активных жидкостей), для разделения водомасляных эмульсий.

Ранее в качестве перспективных материалов для получения мембран методом инверсии фаз рассмотрены поливинилиденфторид (ПВДФ) и сополимеры винилиденфторида с тетрафторэтиленом П(ВДФ-стат-ТФЭ) и трифторхлорэтиленом П(ВДФ-стат-ТФХЭ) [1]. Показано, что данные полимеры совершенно по-разному перерабатываются в пленки, в частности, использование осадительных ванн различной жесткости приводит к образованию структур, резко отличающихся в зависимости от химического строения мембранообразующего полимера. При осаждении растворов в этанол зафиксированы практически монодисперсные глобулярные образования как на поверхности, так и в объеме пленки на основе ПВДФ. В субструктуре пленки из П(ВДФ-стат-ТФХЭ) присутствует небольшое количество глобулярных образований, вкрапленных в полимерную матрицу, а пленка, полученная из П(ВДФ-стат-ТФЭ), представляет собой практически монолитную полимерную матрицу. Высказано предположение, что различная морфология мембран из фторполимеров различного химического строения обусловлена совокупным влиянием физико-химических свойств полимеров и условий формирования [3]. Поскольку представленные фторполимеры отличаются по энергетическим свойствам поверхности, то представлялось целесообразным оценить свободную поверхностную энергию как наиболее важную термодинамическую характеристику полимеров, определяющую протекание процессов адгезии, смачивания, адсорбции.

Цель данной работы – определение поверхностных характеристик поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом и трифторхлорэтиленом и изучение влияния на этот показатель химической природы поверхности.

В качестве исходных материалов использовали гомополимер поливинилиденфторид (ТУ 6-05-1032-73), статистический сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом П(ВДФ-стат-ТФЭ) марки «В» (ГОСТ 25428-82) и статистический сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом П(ВДФ-стат-ТФХЭ) производства Кирово-Чепецкого химического комбината (РФ). Молекулярная масса ПВДФ, определенная вискозиметрическим методом в диметилсульфоксиде и рассчитанная по уравнению  $[\eta]=3,77 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,5}$  [4], составила 400000Д. Молекулярные массы сополимеров,



определенные вискозиметрическим методом в ацетоне и рассчитанные по уравнениям  $[\eta]=1,45 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,75}$  для П(ТФХЭ-стат-ВДФ) и  $[\eta]=6,1 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,81}$  для П(ВДФ-стат-ТФЭ) [1], составили 150000 для П(ТФХЭ-стат-ВДФ) и 247000 для П(ВДФ-стат-ТФЭ).

Для исследования поверхностных характеристик полимеров получали непористые пленки. Для этого фторполимеры растворяли в легколетучем растворителе (ацетон и его смесь с метилкетонем). Для получения гладких пленок нанесение слоя раствора полимера на стеклянную подложку осуществляли с помощью щелевой фильеры. Образцы высушивали при комнатной температуре.

Поверхностное натяжение жидкостей ( $\sigma_2$ ) на границе раздела жидкость/газ определяли методом кольца и пластины тензиометром Дю-Нуи (Tensiometer K100 МК2) [5], краевой угол смачивания фторполимеров – методом сидячей капли [6] с помощью горизонтального микроскопа и рассчитывали по формуле Бартлетта-Холла [7]. Краевой угол смачивания  $\theta$  определяли как угол между касательной, проведенной к капле в точке соприкосновения трех фаз: твердая поверхность, воздух и собственно жидкость. Для этого измерения использовали горизонтально расположенный микроскоп с угломерной насадкой. Образец устанавливали на предметный столик так, чтобы пересечение креста окуляра совпадало с точкой тройного контакта фаз, при этом нулевая точка угломера должна совпадать с нулевой точкой нониуса. Далее поворотом угломера горизонтальная линия перекрестия устанавливалась касательной к капле в точке контакта фаз. Измерения краевого угла смачиваемости проводили при температуре 20<sup>0</sup>С. Для обеспечения большей достоверности на поверхность наносили пять капель жидкости и определяли значение  $\theta$  по описанной выше методике.

Свободную поверхностную энергию фторполимера  $\sigma_1$  и вклады в нее дисперсионной  $\sigma_1^d$  и недисперсионной  $\sigma_1^n$  составляющих находили из линейной зависимости [8]

$$\sigma_2 (1 + \cos \theta) / 2 \sqrt{\sigma_2^d} = \sqrt{\sigma_1^d} + \sqrt{\sigma_1^n} \sqrt{\sigma_2^n} / \sqrt{\sigma_2^d}, \quad (1)$$

где  $\sigma_1^n$  – полярная (недисперсионная) составляющая, которая определяется электростатическим взаимодействием, водородными связями и кислотно-основным взаимодействием Льюиса;  $\sigma_1^d$  – дисперсионная составляющая, определяемая ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

В качестве контрольных жидкостей использовали воду, этиленгликоль, глицерин,  $\alpha$ -бромнафталин, поверхностные характеристики которых даны в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Поверхностные характеристики контрольных жидкостей

$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>	Вода	Глицерин	Этиленгликоль	$\alpha$ -бромнафталин
$\sigma_2$	72,8	64,0	48,3	44,6
$\sigma_2^d$	21,8	34,0	29,3	44,6
$\sigma_2^n$	51	30,0	19,0	0

Величины  $\sigma_1^d$  и  $\sigma_1^n$  находили экстраполяцией линейной зависимости (1).

Значение поверхностной энергии на границе жидкость–полимер ( $\sigma_{2/1}$ ) определяли из уравнения работы адгезии [9]:

$$W = \sigma_2 (1 + \cos \theta) \quad (2)$$

и свободной поверхностной энергии границы раздела жидкость–полимер [10]:

$$\sigma_{2/1} = \sigma_2 + \sigma_1 - 2 (\sqrt{\sigma_2^d} \sigma_1^d + \sqrt{\sigma_2^n} \sigma_1^n). \quad (3)$$

Поскольку  $2 (\sqrt{\sigma_2^d} \sigma_1^d + \sqrt{\sigma_2^n} \sigma_1^n)$  представляют собой работу адгезии, то

$$\sigma_{2/1} = \sigma_1 - \sigma_2 \cos \theta. \quad (4)$$

Фазовую структуру пленок изучали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре HZG 4A (Carl Zeiss, Jena, Germany). Использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр. Съемку прово-



дили в шаговом режиме сканирования, обеспечивающем прецизионное определение положения дифракционных рефлексов. Запись дифрактограмм образцов выполнена в идентичных условиях съемки.

Как известно, резкие изменения в структуре и свойствах полимеров, особенно кристаллических, происходят при наличии в макромолекуле уже небольшого числа фрагментов инородной структуры [11]. Следовательно, можно полагать, что даже малая разнородность макромолекул исходных полимеров, получаемая в результате неконтролируемого протекания процессов полимеризации и полимераналогичных превращений [12], может быть полезна при получении модифицированных продуктов с необходимыми свойствами.

Известно, что поверхностные силы, не скомпенсированные на границе раздела фаз и ответственные за величину удельной свободной поверхностной энергии, могут иметь различную природу [9]. Результаты исследования поверхностных свойств поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида приведены в табл. 2. Как видно из представленных данных, с увеличением гидрофобности фторполимеров уменьшаются значения свободной поверхностной энергии  $\sigma_1$ , причем его величина в большей степени зависит от значения недисперсионной составляющей  $\sigma_1^n$ , т. е. полярной поверхностной энергии, определяемой количеством и характером потенциально активных или полярных групп. Если дисперсионные составляющие  $\sigma_1^d$  для исследуемых фторполимеров сопоставимы между собой (13,22–14,75 мДж/м<sup>2</sup>), то значения недисперсионной составляющей  $\sigma_1^n$  сополимеров П(ТФХЭ-стат-ВДФ) и П(ВДФ-стат-ТФЭ) в 1,5 раза ниже (9,41–7,22 мДж/м<sup>2</sup>), чем аналогичный показатель (12,6 мДж/м<sup>2</sup>) у ПВДФ. Это указывает на то, что поверхностная энергия фторполимеров определяется в основном химической природой функциональных групп, расположенных в поверхностном слое. Согласно данным ЯМР-анализа [1], в сополимерах винилиденфторида количество групп C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (для П(ВДФ-стат-ТФЭ)) и C<sub>2</sub>ClF<sub>3</sub> (для П(ВДФ-стат-ТФХЭ)) составляет 15%. Полярная же составляющая поверхностной энергии этих сополимеров в 1,5 раза ниже, чем для гомополимера ПВДФ. Следовательно, небольшое число фрагментов инородной структуры в макромолекулах сополимеров значительным образом изменяют поверхностные свойства последних. Несмачиваемость сополимеров П(ВДФ-стат-ТФЭ) и П(ВДФ-стат-ТФХЭ) в основном обеспечивается фрагментами C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>ClF<sub>3</sub>, которые и определяют свойства поверхностного слоя. Это, скорее всего, объясняется тем, что в силу своей более высокой электроненасыщенности фрагменты C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>ClF<sub>3</sub> концентрируются на поверхности основной массы фторполимера, чем обеспечивают снижение поверхностной энергии. При этом, как следует из данных рентгенофазового анализа, все используемые полимеры характеризуются высокой кристалличностью: степень кристалличности составляет порядка 50 % для всех полимеров.

Т а б л и ц а 2. Поверхностные характеристики поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида

Фторполимер	$\theta$ , град				$\sigma_1^d$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_1^n$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_1$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{ВЛ}$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{ГЛ1}$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{ЭГ1}$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{БН1}$ мДж/м <sup>2</sup>
	Вода	ГЛ	ЭГ	БН							
П(ВДФ-стат-ТФХЭ)	95	78	91	87	13,93	9,41	17,53	26,37	19,21	7,47	16,84
ПВДФ	83	69	78	76	13,22	12,61	19,25	19,56	15,18	5,87	15,53
П(ВДФ-стат-ТФЭ)	96	81	93	90	14,75	7,22	15,31	33,08	22,10	13,45	24,62

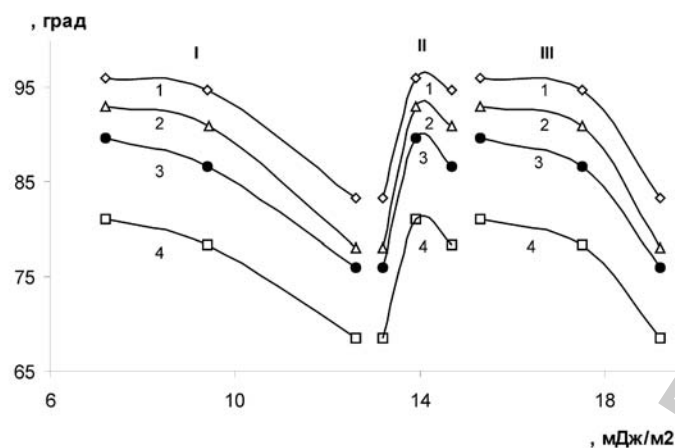
Зависимости угла смачивания поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида от свободной поверхностной энергии используемых жидкостей  $\sigma_1$ , а также ее дисперсионной  $\sigma_1^d$  и недисперсионной  $\sigma_1^n$  составляющих представлены на рисунке.

В качестве контрольных жидкостей были использованы сильно полярная жидкость (вода), две менее полярные жидкости (этиленгликоль и глицерин), и неполярная жидкость ( $\alpha$ -бромнафталин). В соответствии с рисунком угол смачивания поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида зависит от  $\sigma_1$  и  $\sigma_1^n$  и не зависит от  $\sigma_1^d$ .

На основании (4) были рассчитаны значения поверхностной энергии на границе жидкость–полимер  $\sigma_{1/2}$  для исследуемых полимеров и контрольных жидкостей. При этом обнаружилось отсутствие корреляции между  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и их составляющими и значением  $\sigma_{2/1}$  (табл. 2).

Исходя из данных табл. 2 наибольшей разницей в смачиваемости полярной (вода) и неполярной ( $\alpha$ -бромнафталин) жидкостями обладает сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом П(ВДФ-





Зависимость краевого угла смачивания  $\theta$  жидкостями фторполимеров от значения  $\sigma_1^n$  (I),  $\sigma_1^d$  (II) и  $\sigma_1$  (III): 1 – вода, 2 –  $\alpha$ -бромнафталин, 3 – глицерин, 4 – этиленгликоль

стат-ТФХЭ). Следовательно, для получения мембран, наиболее эффективных в процессах разделения систем типа масло–вода, предпочтительнее использовать сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом. Для фильтрации же водных растворов более эффективными будут мембраны из поливинилиденфторида, так как этот полимер характеризуется наименьшим углом смачивания водой.

Таким образом, на основании изучения термодинамических свойств поверхности фторполимеров можно получить информацию о таких поверхностных явлениях как смачивание. Данные результаты могут быть использованы для оптимизации процессов разделения многокомпонентных систем различающихся поверхностным натяжением с использованием фильтровальных материалов на основе поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X 08-245).

## Литература

1. Ермолинская Т. М., Бильдюкевич А. В., Фенько Л. А. // Химия и технология новых веществ и материалов: Сб. науч. тр. / Под ред. А. В. Бильдюкевича. Минск: Белорус. наука, 2008. Вып. 2. С. 51–106.
2. Панишин Ю. А., Малкевич С. Г. Фторопласты. Л.: Химия, 1978.
3. Ермолинская Т. М., Бильдюкевич А. В., Фенько Л. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2008. № 3. С. 77–83.
4. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
5. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1969.
6. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С. С. Воюцкого. М.: Химия, 1974.
7. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974.
8. Арсланов В. В., Огарева В. А. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 5. С. 842–847.
9. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. С. 22.
10. Пугачевич П. П., Бегляров Э. М., Лавыгин И. А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982. С. 18.
11. Муйдинов М. Р. Наука – производству. 1998. № 3. С. 13–23.
12. Муйдинов М. Р. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46, № 3. С. 64–71.

L. A. FEN'KO

## SURFACE PROPERTIES OF POLY(VINYLDENE FLUORIDE) AND VINYLIDENE FLUORIDE COPOLYMERS

### Summary

Surface characteristics of poly(vinylidene fluoride) and its copolymers with tetrafluoroethylene and trifluorochloroethylene have been determined. The free surface energy is mainly governed by the chemical nature of functional groups located immediately in the surface layer. Changes in the wetting of fluoro-polymers both by a strongly polar liquid (water), and by less polar liquids (ethylene glycol, glycerine,  $\alpha$ -naphthalene bromide) have been studied. It has been found that this parameter depends on free surface energy of fluoropolymer and its nondisperse component, and does not depend on its dispersion component.

