Литература:

1. Антонов А.В., Решетников И.С., Халтуринский Н.А. Горение коксообразующих полимерных систем // Успехи химии. — 1999, №7 — с. 633–667.
2. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. — М.: Знание, 1981. — 61 с.
3. Берлин Ал. Ал. Горение полимеров и полимеры пониженной горючести// Соросовский образовательный журнал. — 1996. — №9. — с. 57–63.
4. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. — М.: Химия, 1980. — 274 с.
5. Олейников К.В., Троценко П.А., Мацицкая А.В., Зыбина О.А., Мнацаканов С.С. Основные компоненты огнезащитных вспучивающихся материалов и их роль в образовании защитных пенококсовых слоев // Химическая промышленность. — 2008. — Т. 85, №1 — с. 49–52.
6. Блох, Г. А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. — Л.: Химия, 1978. — 240 с.
7. Догадкин, Б. А., Донцов А. А., Шершнев В.А. Химия эластомеров, 2 изд., М.: Химия, 1981. — 376 с.

Синтез наноразмерных водных дисперсий политетрафторэтилена и изучение возможности их применения в качестве наполнителя для перфторкаучуков

Зозуля Евгений Алексеевич, аспирант;
Есин Алексей Николаевич, аспирант;
Суздальцева Елена Сергеевна, аспирант;
Журавлев Михаил Васильевич, кандидат химических наук;
Губанов Виктор Андреевич, доктор химических наук
«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

Введение

Ужесточающиеся требования к надежности и безопасности использования материалов, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях ставят перед полимерным материаловедением задачу создания термоагрессивостойких композиций со значительно улучшенным комплексом физико-химических свойств. В этой связи полимерной основой таких композиций могут служить фторкаучуки, обладающие непревзойденной устойчивостью к одновременному и длительному воздействию высоких температур и агрессивных сред.

Особо жесткие требования к эластичным материалам проявляет микроэлектронная промышленности, в частности, производство полупроводников, где обработка изделий проводится травлением чрезвычайно агрессивной плазмой с высокой кинетической энергией при температуре до 330°С. Только фторкаучуки и, в частности, перфторкаучуки (фторированные каучуки) могут быть использованы для разработки уплотнительных материалов, удовлетворяющим этим требованиям.

При разработке резиновых композиций для таких изделий и обеспечения необходимых физико-механических свойств, не могут быть использованы традиционные подходы. Также не могут быть применены сажевые и минеральные усиливающие наполнители, так как непременным условием является высокая степень чистоты по содержанию металлов (10^{-6}–10^{-9} мг/кг) в каучуке и композиции. Плюс ко всему, если говорить о полупроводниковой промышленности, то в ней в основном используется фторная плазма, в которой и сажа и аэросилы реагируют с выделением газообразных продуктов, таких как SiF_4, CF_4 и др.

В последнее время разрабатываются композиции на основе перфторкаучуков с использованием в качестве наполнителей ультрадисперсных фторопластов. Несмотря на определенные технологические трудности перспективность этих разработок очевидна.

ФГУП «НИИСК» до последнего времени не имел собственных разработок в этом направлении, поэтому попытки синтеза водных дисперсий политетрафторэтилена (ПТФЭ) и изучение возможности их применения в качестве ультрадисперсных наполнителей для фторкаучуков нам представлялись интересными.

Цели и задачи исследований

Целью работы служило получение водной дисперсии тетрафторэтилена (ТФЭ) с минимальным размером латексных частиц.

Основной задачей было проведение полимеризации по традиционной эмульсионной схеме с использованием па-

БИБЛИОТЕКА САЙТА FORPOLYMER.RU

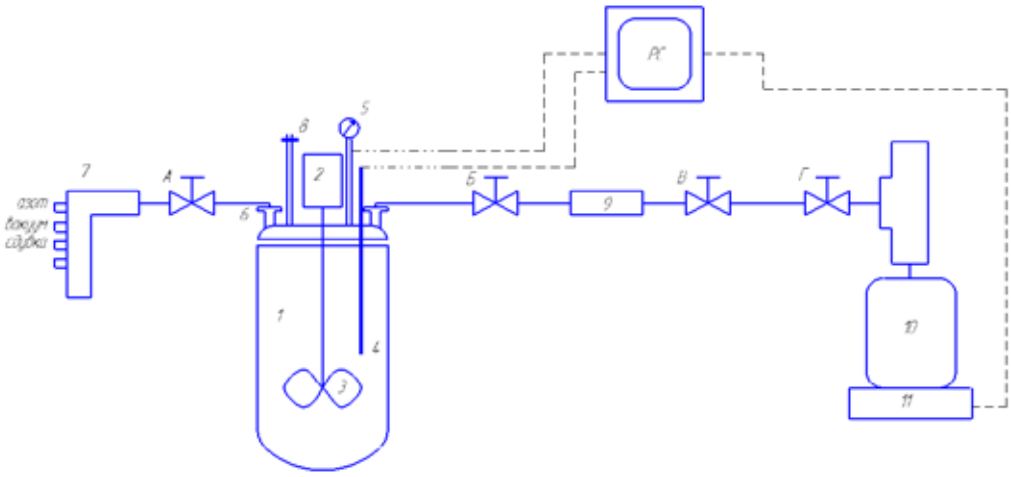

Рис. 1. **Схема установки для получения перфторкаучуков.**
1. — реактор из нержавеющей стали, снабженный рубашкой для нагрева и охлаждения реакционной среды; 2. — перемешивающее устройство с регулируемой скоростью вращения с магнитной муфтой; 3. — мешалка турбинного типа, изготовленная из ПТФЭ; 4. — термопара; 5. — мановакуумметр, снабженный электрическим датчиком давления; 6. — штуцер для загрузки водной фазы; 7. — гребенка для подачи инертного газа, вакуума, сдувка мономера из аппарата; 8 — штуцер для аварийного сброса мономеров, снабженный разрывной мембраной, рассчитанной на 20 атмосфер; 9. — адсорбер объёмом 200 мл, заполненный активированным углем; 10. — баллон с мономером М4 объемом 1,3 литра; 11. — электронные весы.

рафина в качестве стабилизатора. Необходимо было выяснить влияние основных технологических параметров, а именно: влияние концентрации эмульгатора, влияние количества персульфата аммония, влияние количества парафина, а также температуры и давление процесса на размер частиц дисперсии.

Второй задачей была попытка получения дисперсии политетрафторэтилена в условиях микроэмульсионной полимеризации.

Третьей задачей была попытка провести совместную коагуляцию полученных дисперсий с латексом перфторэластомера «Неофтон-Н-100» и исследовать физико-механические свойства композиций, в которых ПТФЭ выступает в качестве усиливающего наполнителя.

Схема аппарата для получения дисперсий ПТФЭ

Для получения дисперсии ПТФЭ был использован аппарат фирмы «Berghof HR-2000», применяемый ФГУП «НИИСК» для синтеза перфторкаучуков типа «НЕОФТОН-Н-100» дополненный блоком поглощения аминного стабилизатора М4, установленный непосредственно перед вводом в аппарат, названный адсорбером. Схема аппарата представлена на рисунке 1.

Термопара, весы и мановакуумметр соединены с компьютером. Аппарат размещается в бронированной кабине и на время проведения синтеза доступ в кабину закрыт. Управление процессом (подача мономера), контроль процесса (давление, температура, расход мономера) производится извне кабины.

Синтез латекса перфторэластомера «Неофтон-Н-100»

В соответствии с разработанной в ФГУП «НИИСК» технологией [1] в аппарате, аналогичном представленному на рисунке 1, объемом 3 литра был синтезирован латекс перфторэластомера типа «Неофтон-Н-100», полученный эмульсионной полимеризацией и представляющий собой сополимер ТФЭ/ПФМВЭ и перфторалкилвинилового эфира, содержащего функциональную нитрильную группу.

Латекс представлял собой прозрачную, подвижную жидкость с сухим остатком 33% и размером латексных частиц 56 нм. Размер частиц определяли с помощью анализатора размеров субмикронных частиц CoulterN4 (фирмы «Coultronics», Франция), работающего по принципу коррелометра.

Синтезы дисперсии ПТФЭ по эмульсионной технологии

Получена промышленная дисперсия ПТФЭ (ОАО «ГАЛОГЕН»). Были определены сухой остаток дисперсии и размер латексных частиц (235 нм). Эта дисперсия (Ф-4Д) была использована в качестве образца сравнения для синтеза дисперсий с меньшим размером частиц. В лабораторных условиях с использованием в качестве эмульгатора аммонийной соли перфторэнантовой кислоты при температуре 75°С, инициатор персульфат аммония, удалось получить дисперсию, которая имела размер частиц

ЭЛЕКТРОННАЯ БИБЛИОТЕКА ★ ФТОРПОЛИМЕР.RU

96 нм. При этом процесс оказался достаточно управляемым, проходил с высокой скоростью (80 г/л · ч), обеспечил получение дисперсии ПТФЭ Ф-4Д с сухим остатком 15,1% и выходом 86% на использованный ТФЭ. Выделенный полимер имел температуру плавления 330°С, что достаточно близко соответствовало температуре промышленной партии ПТФЭ (334°С).

Было проведено 17 опытов для нахождения оптимальных условий синтеза, при которых размер частиц будет минимальным. Результаты и параметры опытов объединены в таблице 1 (опыты №№1–17).

Синтез дисперсии ПТФЭ методом микроэмульсионной полимеризации

Ранее работы в области микроэмульсионной полимеризации фторполимеров в ФГУП «НИИСК» не проводились. В опыте 18 были опробованы подходы к такому типу полимеризации, изложенных в патентах [2], заключающиеся в использовании количества эмульгатора, превышающего ККМ (критическая концентрация мицеллообразования), в присутствии перфторированных жидкостей. В качестве такой жидкости нами был опробован ГФБ (гексафторбензол), концентрация соли перфторпеларгоновой кислоты составила 3%масс. от водной фазы. Несмотря на снижение скорости полимеризации по сравнению с традиционными эмульсионными процессами была получена практически прозрачная, слегка опалесцирующая жидкость с размером частиц 53 нм. В опытах 19 и 20 условия проведения были такие же, как и в опыте 18. Опыты были проведены для проверки воспроизводимости и наработки необходимого количества материала. Результаты и параметры опытов объединены в таблице 1 (опыты №№18–20).

Совместная коагуляция фторэластомера и ПТФЭ

Одним из методов введения ПТФЭ во фторэластомеры является совместная коагуляция латекса фторэластомера и дисперсии ПТФЭ. Нами была проведена совместная коагуляция специально синтезированного перфторэластомера типа «Неофтон-100-Н» с тремя дисперсиями:

1. — промышленная дисперсия (ОАО «Галоген» размер частиц 230 нм);
2. — дисперсия, полученная по лабораторной эмульсионной технологии (80 нм);
3. — дисперсия, полученная с помощью микроэмульсионной полимеризации (50 нм).

При этом дисперсии 1 и 2 вводились с расчетом 5 % масс. ПТФЭ на общее содержание фторполимеров, а дисперсия 3 в количестве 10 % масс.

Таблица 1. **Рецептуры загрузки компонентов, условия синтеза и свойства продуктов**

№ опыта	Загрузка компонентов			Условия проведения синтеза			Свойства	
	NH4-соль ПФП, % от в.ф.	Парафин, % от в.ф.	Инициатор, % от в.ф.	Р, атм.	Т, °С	Время полимеризации, ч	Концентрация дисперсии, %	Размер частиц, нм
1	0,071	4,11	0,0014	10-11	74	3:50	15,1	96
2	0,143	4,11	0,0014	10-11	74	3:40	16,8	85
3	0,285	4,11	0,0014	10-11	74	3:30	15,5	80
4	0,285	4,11	0,0021	10-11	74	3:20	15,5	75
5	0,285	4,11	0,0028	10-11	74	3:10	15,5	70
6	0,285	4,11	0,0028	6,5-7,5	74	5:45	14	85
7	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:30	14,5	80
8	0,285	8,22	0,0028	10-11	85	2:35	15,4	83
9	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	1:30	5,2	70
10	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	4:50	24,9	102
11	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:30	14,2	110
12	0,285	0	0,0028	10-11	85	2:40	13,2	120
13	0,429	0	0,0028	10-11	85	2:20	12,2	105
14	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:35	13,5	75
15	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:40	13,5	74
16	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:35	13,48	78
17	0,285	4,11	0,0028	10-11	85	2:40	13,8	78
18	3,085	ГФБ 2,42	0,0257	10-11	85	5:40	14,78	53,2
19	3,085		0,0257	10-11	85	5:30	13,28	61,2
20	3,085		0,0257	10-11	85	5:25	11,49	48,6

БИБЛИОТЕКА САЙТА FLUORPOLYMER.RU

Таблица 2. **Влияние размеров частиц ПТФЭ и его количества на свойства композитов**

Композиция	Неофтон-100-Н	Дисперсия пром. 5%	FD; 5% (80 нм)	FD; 5% (50 нм)	FD; 10% (50 нм)
MDR -2000	60'x177°C				
ts2. мин	3,9	3,5	3,0	3,4	3,3
t50, мин	12,0	11,0	11,4	12,4	12,6
t90, мин	30,0	30,1	29,5	31,0	31,4
ML, дН*м	0,3	1,8	1,6	0,6	1,1
MH, дН*м	17,9	22,5	23,1	20,6	22,7
Модуль 100%, МПа	6,5	8,0	8,3	8,4	9,4
Прочность, МПа	15,7	13,2	14,2	14,2	14,5
Удлинение, %	160	130	135	140	145
Твердость по Шор А	80,5	84	86	86	88,0
Остаточная деформация сжатия, 20%					
70ч@300°C	22	30	26	28	30
24ч@330°C	49	47	45	43	42

Использованная технология коагуляции позволила получить однородную крошку фторэластомера с фторопластом.

Физико-механические свойства композитов

С целью выявления влияния размера частиц ПТФЭ и его количества были приготовлены стандартные резиновые смеси, содержащие фторэластомер и вулканизующий агент, приготовлены образцы для испытания и проведена двухстадийная вулканизация. Результаты испытаний, приведенные в таблице 2.

В качестве образца сравнения использован вулканизат Неофтон-Н-100.

Фотография поверхности лопаток, использованных для физико-механических испытаний, приведены на рисунке 2. Необходимо отметить, что при введении 5% ПТФЭ с размером частиц 230 нм (промышленный) поверхность пластин в достаточной степени шероховатая, что не позволяет применять такие композиции в реальных изделиях. На поверхности пластин с ПТФЭ с размером 80 нм, шероховатость практически отсутствует. Поверхность пластин с ПТФЭ с размером частиц 50 нм даже с содержанием 10% масс. идеально гладкие и не отличаются от поверхности чистого эластомера.

Приведенные в таблице 2 и на рисунке 3 реометрические данные вулканизации свидетельствуют, что вулканизация в присутствии всех типов дисперсий не ухудшается

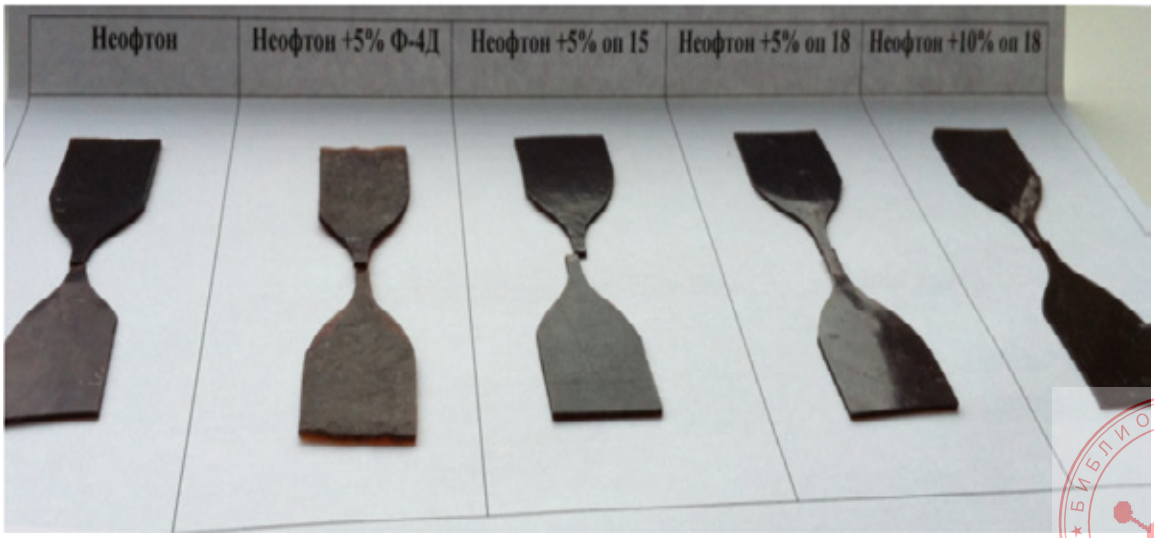

Рис. 2. **Внешний вид образцов — лопаток вулканизатов**

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

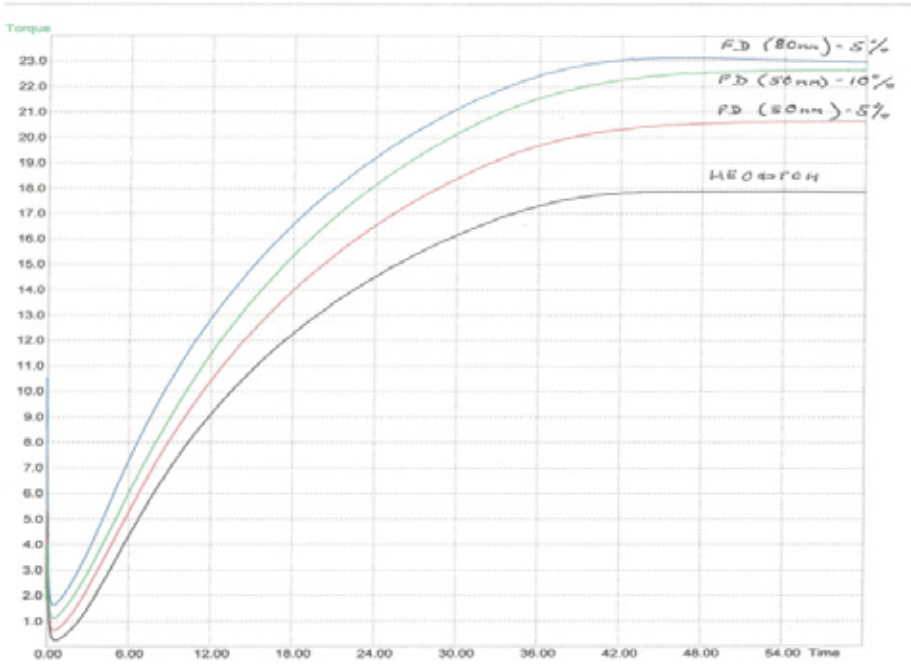

Рис. 3. **Реометрические кривые композиций**

(t90) по сравнению с вулканизацией чистого полимера, однако степень полимеризации (МН) значительно возрастает, т.е. фторопласт ведет себя как типичный усиливающий наполнитель.

Как и ожидалось введение фторопласта привело к значительному увеличению твердости (с 80 до 88 ед.), а модуль при 100% удлинении возрастает (с 6.5 до 9,4 МПа). Относительное удлинение незначительно снижается. Остаточная деформация сжатия, характеризующая возможности применения материала для уплотнения, при 300°С незначительно ухудшается, а при 330°С даже улучшается.

Таким образом, предварительные данные по введению наноразмерного ПТФЭ в перфторэластомеры методом смешения латексов и дисперсий показывают перспективность этого направления в создании резиновых композиций и изделий на их основе. Композиции работоспособны в жестких агрессивных средах, и, в том числе, могут быть использованы в промышленности полупроводников.

Выводы

Изучено влияние основных технологических параметров эмульсионной полимеризации тетрафторэтилена в присутствии стабилизатора — парафина на размеры частиц политетрафторэтилена. Выбраны оптимальные условия получения дисперсии, размер частиц в которой составляет 70—80 нм, что в 3 раза меньше чем размер частиц промышленной дисперсии.

Показана перспективность микроэмульсионной полимеризации для получения дисперсии с размером частиц 50 нм. Установлено, что совместная коагуляция полученных дисперсий с латексом перфорированного каучука «Неофтон» приводит к образованию композиций, в которых ПТФЭ распределяется равномерно в матрице фторкаучука, а не выделяется в отдельную фазу. Вулканизаты на основе таких композиций являются оптически прозрачными, вплоть до содержания ПТФЭ 10% масс.

Показано, что на качество поверхности вулканизатов и их физико-механические свойства, оказывает влияние размер частиц дисперсии ПТФЭ.

Наилучшие результаты по физико-механическим показателям вулканизатов (твердость резины, модуль при 100% удлинении) получены с использованием дисперсии с размером частиц 50 нм.

В результате проведенной работы показана перспективность использования ПТФЭ в качестве наполнителя в перфторэластомерных композициях и необходимость продолжения работы в этом направлении с целью дальнейшего снижения размера частиц.

Литература:

1. Сополимеры тетрафторэтилена и перфторалкилвиниловых эфиров для термоагрессивостойких изделий / Волкова М.А., Губанов В.А. — Патент RU №2137781; Опубл. 20.09.1999.
2. Microemulsion polymerization systems for the production of small melt processible fluoropolymer particles / Wu. — US 6.046.271. Publ. 04.04.2000.

БИБЛИОТЕКА САЙТА FORPOLYMER.RU

3. Галил-Оглы, Ф. А. Фторкаучуки и резины на их основе / Ф. А. Галил-Оглы, А. с. Новиков, З. Н. Нудельман. — М.: Химия, 1966. — 235 с.
4. Новицкая, с. П. Фторэластомеры / с. П. Новицкая, З. Н. Нудельман, А. А. Донцов. — М.: Химия, 1988. — 240 с.
5. Нудельман, З.Н., Фторкаучуки. Основы. Переработка. Применение / З.Н. Нудельман. — М.: РИАС, 2007. — 384 с.
6. Курлянд, С.К. Некоторые особенности структуры и физичесике свйства нового фторкаучука «Неофтон» / С.К. Курлянд, В.А. Губанов, М.А. Волкова, М.А Волкова, И. А. Меткина, Е.А. Сидорович, Е.Г. Эренбург, Г.П. Петрова, И.В. Баранец, А.С. Ромин, Н.Н. Новикова // Первая всероссийская конференция по каучуку и резине. — 26–28 февраля 2002 — Москва. — 1234 с.
7. Паншин, Ю.А. Фторопласты / Ю.А. Паклин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. — Л: Химия, 1978.
8. ОАО «ГалоПолимер». Техническая информация. Web: http://www.halopolymer.ru/service/tradfp/.
9. Apostolo, M. Properties of fluoroelastomer / semicrystalline perffluoropolymer nano-blends / M. Apostolo, F. Triulzi // Journal of fluorine chemistry. — 2004. — Vol. 125. P. 303–31.

Исследование электроповерхностных свойств водных дисперсий гемоглобина

Крайник Илья Иванович, научный сотрудник
«Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»),

Родионова Екатерина Юрьевна, аспирант;
Дмитриева Ирина Борисовна, доктор химических наук
Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия

Введение

Истории порфиринов чуть более века [1]. Большой интерес к исследованию порфиринсодержащих объектов обусловлен их обширным распространением в природе и тем, что порфиринсодержащие вещества играют огромную роль в биохимических процессах. Исследования в области порфиринов и аналогичных молекул за последнее десятилетие развиваются стремительно.

Ежегодно синтезируются сотни и тысячи все более сложных производных порфина, появляются многочисленные публикации с результатами исследований геометрической и электронной структуры, колебательной, электронной и резонансной спектроскопии, применения новых физических методов к изучению особенностей структуры молекул порфиринов, их физической и координационной химии и так далее.

Гемоглобин — один из представителей природных порфиринов, красный железосодержащий пигмент крови. В организме выполняет функцию переноса кислорода из органов дыхания к тканям; играет также важную роль в переносе углекислого газа от тканей к органам дыхания. Гемоглобин обладает уникальным набором физико-химических свойств, к важнейшим из которых следует отнести хромофорную активность, структурно-конформационное превращение, способность к комплексообразованию. Эти особенности определяют его биохимические функции и практически полезные характеристики. Гемоглобин является одним из хромопротеинов, у млекопитающих представляет собой белковый комплекс, состоящий из четырех субъединиц (рис. 1).

Каждая субъединица состоит из белка глобина и связанного с ним окрашенного небелкового компонента (простетической группы) — гема. Гем представляет собой комплекс протопорфирина с двухвалентным железом (рис. 2) [2].

Все формы гемоглобинов содержат одну и ту же протогемовую простеическую группу, а вот состав белковой части молекулы будет различным: аминокислоты и их последовательность в белковой части гемоглобина, определяемые генетическими факторами, у различных видов животных отличны, что приводит к изменению максимумов поглощения света, растворимости, изоэлектрической точки, сродства к кислороду и устойчивости изолированных пигментов к кислотам, щелочам и нагреванию [3, 4].

Даже у человека имеются три основных типа нормального гемоглобина: эмбриональный, фетальный и гемоглобин взрослого человека, не говоря об аномальных видах гемоглобина, которых известно более двухсот, что должно отражаться на коллоидных свойствах водных дисперсий гемоглобина [5].

Гемоглобин относится к полиамфолитам [6]. На поверхности гемоглобина в водных растворах адсорбируются одновременно ионы H+ и OH-. В общем виде можно записать две поверхностные реакции:

$$SNH_2 + H^+ \xleftrightarrow{K_1} SNH_3^+$$

$$SOH + OH^- \xleftrightarrow{K_2} SO^- + H_2O$$

где **S** — символ поверхности.

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU