Смесевые композиции на основе низкомолекулярных фтор(со)полимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом и определение физико-механических свойств их вулканизатов

Чернявский Григорий Геннадьевич, аспирант;
Баранец Ирина Владимировна, кандидат технических наук;
Пурцеладзе Виталий Ираклиевич, старший научный сотрудник;
Емельянов Геннадий Анатольевич, 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)

Получены смесевые композиции низкомолекулярных фтор(со)полимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом (СКФ 26 ОНМ и С-26АЭ) и исследованы физико-механические характеристики их вулканизатов. Показано, что использование в смесевой композиции фтор(со)полимеров с различным строением и молекулярной массой по мере насыщения СКФ 26 ОНМ (I) фторполимером С-26АЭ (II) в интервале от 60 до 80 % (масс.) приводит к инверсии фаз. Определены условия, при выполнении которых, получаемые на основе смесей фторполимеров вулканизаты проявляют улучшенные синергетические свойства.

Ключевые слова: *смесевая композиция, фтор(со)полимер, перфторалкилаллиловый эфир, инверсия фаз, микрофазовый анализ, вулканизат фтор(со)полимеров, физико-механические свойства.*

Введение

Фторсодержащие полимерные материалы обладают уникальной стойкостью в неблагоприятных условиях: воздействие химических и атмосферных факторов, а также ионизирующего излучения в широком интервале температур. Поэтому материалы такого рода востребованы в самых различных областях техники (ракетно-космической, авиационной, нефтехимической, автомобильной, атомной, приборостроение), и в основном используются как конструкционные, протекторные, трибологические материалы и т.д. [1] Одной из важных областей использования фторполимеров является их применение в лакокрасочных композициях для получение покрытий различного назначения: химстойких, гидрофобных, износостойких с повышенной долговечностью, защитных [2], в том числе, с улучшенной способностью к дезактивации.

Однако существенным недостатком, отличающим фторполимеры от других полимерных материалов, является их относительно высокая стоимость. Применение высокомолекулярных гомо- и сополимеров с повышенным содержанием органических растворителей или использование приемов высокотемпературной вулканизации в промышленном масштабе сопряжено с трудностями как при формовании изделий, так и при нанесении покрытий [3].

На сегодняшний день основным низкомолекулярным промышленно выпускаемым фторкаучуком является СКФ 26 ОНМ [4] производства ОАО «ГалоПолимер», который по вышеуказанным причинам имеет ограничение по использованию в качестве основы для защитных покрытий, несмотря на хорошие физико-механические характеристики.

Проблему возможно нивелировать при использовании фторполимеров с молекулярной массой значительно ниже 100 000 Да. Такие полимеры обладают высокой текучестью при комнатной температуре, что позволяет использовать их в качестве основы покрытий содержащих малое количество растворителя или герметиков холодной вулканизации [5].

По разработанному нами способу сополимеризации были синтезированы низкомолекулярные фтор(со)полимеры на основе винилиденфторида, гексафторпропилена и перфторалкилаллилового эфира с функциональной группой, обозначаемые как С-26АЭ, со среднечисленной молекулярной массой от 3000 до 25000 Да [6]. Уазанные низкомолекулярные фтор(со)полимеры по сравнению с промышленными высокомолекулярными сополимерами (СКФ 26, Viton A®, СКФ 26 ОНМ, Элафтор серии 2000) обладают лучшей технологичностью — способны обрабатываться и применяться в отсутствии растворителя или с его незначительным содержанием, а также способны вулканизоваться при комнатной температуре без дополнительного нагрева, что обусловлено введением бифункциональных сомономеров в основную цепь фтор(со) полимера, демонстрируя при этом удовлетворительные физико-механические характеристики.

Экспериментальная часть

С целью разработки фторполимерной матрицы с улучшенными физико-механическими свойствами для создания высокотехнологичных защитных покрытий и герметиков были получены смесевые композиции на основе товарного СКФ 26 ОНМ (I) и синтезированного С-26АЭ (II), путем насыщения высокомолекулярного фторполимера (I) низкомолекулярным (II).

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

Таблица 1. **Характеристики исходных полимеров**

Исходные фторполимеры	M_n	M_w	M_w / M_n	T_g, °C
СКФ 26 ОНМ — I	107000	470000	4.39	-16.03
С-26АЭ — II	20000	62000	3.10	-28.67

M_n — среднечисленная молекулярная масса;
M_w — среднемассовая молекулярная масса;
M_w/M_n – степень полидисперсности;
T_g — температура стеклования.

Характеристики исходных фторполимеров I и II приведены в таблице 1.

Для приготовления смесевых композиций фторполимеров I и II использовали стандартный смеситель емкостью 200 см^3 снабженный среднеоборотной верхнеприводной турбинной мешалкой. В качестве растворителей для гомогенизации среды использовали смесь метилэтилкетона и бутилацетата в соотношении 1:2.

Методика приготовления композиции. Сначала в смеситель помещают СКФ 26 ОНМ и добавляют смесь растворителей в количестве 100 масс.ч. фторполимера I на 400 масс.ч растворителя. Затем осуществляют перемешивание в течение 2 часов до состояния гомогенного раствора, после чего добавляют необходимое количество фторполимера С-26АЭ и продолжают перемешивание еще 60 минут. После этого этапа происходит отбор проб полученной смесевой композиции для анализа изменения микрофазовой однородности методом оптической микроскопии. Далее в смеситель подается вулканизующий агент в растворе метилэтилкетона в соотношении 100 масс.ч. смеси фторполимеров (I и II) на 7-15 масс.ч. вулкагента, в зависимости от соотношения фторполимеров I:II в композиции. Чем больше содержится в смесевой композиции фторполимера II, тем меньше требуется вулкагента, в качестве которого использовали кремнийорганический моноамин марки АГМ-9. После этого композицию перемешивают еще в течение 20 минут и затем отливают в специальные фторопластовые формы для приготовления пленок.

Жизнеспособность смесевой композиции при температуре (23 ± 3)°С не менее 60 минут. Режим отверждения покрытия: 3 суток при температуре (23 ± 2)°С или 18 ч при температуре (70 ± 3)°С.

Определение предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и остаточного удлинения проводили по ГОСТ 18299 на настольной электромеханической машине Tinius Olsen (Hounsfield) H10KT.

Данные по физико-механическим свойствам полученных вулканизатов смесевых композиций приведены в таблице 2.

Обсуждение результатов

Физико-механические характеристики полученных вулканизатов смесевых композиций фторполимеров I и II представлены в графическом виде (рис. 1, 2).

Смешение фторполимеров I и II различной молекулярной массы и структуры, с шагом насыщения СКФ 26 ОНМ в 20 % (масс.), приводит к получению смесевых композиций в интервале соотношений I:II равном 40:60 – 20:80 % (масс.), вулканизаты которых не только сохраняют высокие физико-механические характеристики свойственные для СКФ 26 ОНМ (Р = 4,6–4,7 МПа; L = 70–100 %), но также приобретают способность вулканизоваться при комнатной температуре, при этом требуется минимальное количество растворителя (на 100 масс.ч. смеси фторполимеров I и II приходится до 70 масс.ч. растворителя). Таким образом, оптимальной, как с точки зрения физико-химических свойств, так и физико-механических характеристик представляется смесевая композиция, содержащая от 60 до 80 % (масс.) фторполимера II.

Методом цифровой микроскопии с помощью аналитического комплекса фирмы Leica (оптический микроскоп DM-2500) были исследованы смесевые композиции фторполимеров I и II в режимах светлого поля, темного

Таблица 2. **Физико-механические характеристики вулканизатов композиций**

Показатели	Соотношение фтор(со)полимеров I:II, % (масс.)					
	I	80:20	60:40	40:60	20:80	II
Р, МПа	5,2	5,3	4,9	4,7	4,6	4,4
L, %	150	120	100	100	70	15
l, %	8	7	7	6	5	4

Р — условная прочность при растяжении, МПа;
L — относительное удлинение при разрыве, %,
l — остаточное удлинение при разрыве, %.

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU

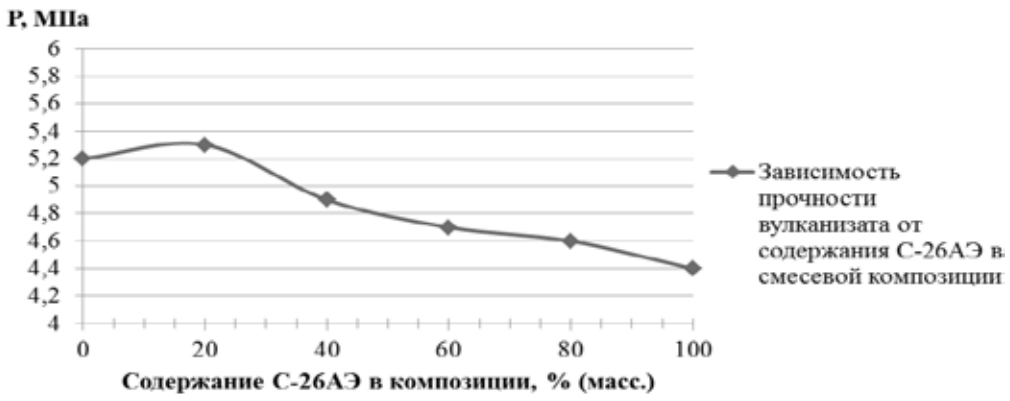

Рис. 1. **Изменение прочности вулканизата в зависимости от насыщения смесевой композиции компонентом С-26АЭ**

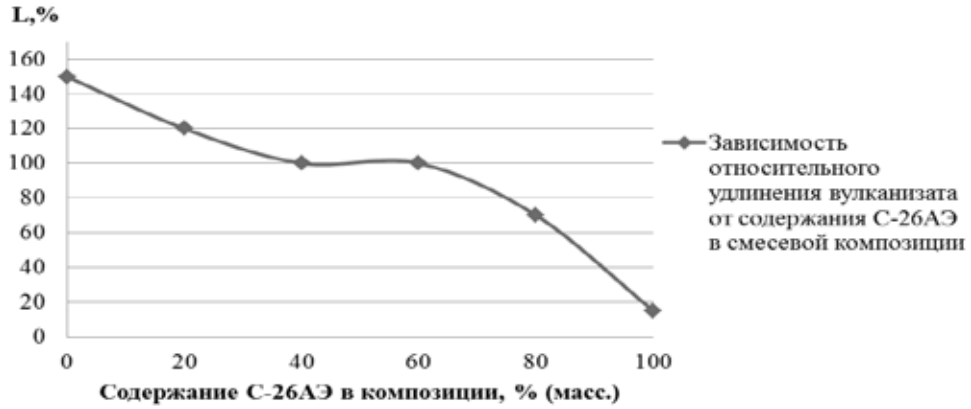

Рис. 2. **Изменение относительного удлинения вулканизата в зависимости от насыщения смесевой композиции компонентом С-26АЭ**

поля, фазового контраста. Образцы исследовались в виде слоев толщиной 100 мкм. Основные результаты анализа микрофазовой однородности оптимальных по своим свойствам смесевых композиций представлены в виде микрофотографий (рис. 3, 4).

Установлено, что исходные фторполимеры I и II характеризуются регулярной по объему структурой, не имеют дисперсной фазы и являются однородными. При создании смесевых композиций, в процессе введения фторполимера II в матрицу фторполимера I происходит микрофазовое разделение, наблюдаемое в режиме светлого поля. При этом, до достижения определенного относительного содержания, введение фторполимера II в фторполимер I, который является матрицей, характеризуется четкой границей микрофазного разделения. При этом после наблюдаемой инверсии фаз четкая граница разделения исчезает.

Так, на микрофотографии (рис. 3) смесевой композиции с соотношением фторполимеров II:I — 60:40 % (масс.), мы наблюдаем, что матрицей еще является фторполимер I, а наполнителем является менее оптически плотный (светлая область) фторполимер II. Тогда как на микрофотографии (рис. 4) смесевой композиции с соотношением фторполимеров II:I — 80:20 % (масс.), матрицей уже является фторполимер II, а фторполимер I (темная область) — наполнитель.

Таким образом, в интервале от 60 до 80 % (масс.) насыщения фторполимера I —фторполимером II происходит инверсия фаз. При этом мы наблюдаем резкое падение эластичности смесевых композиций с содержанием фторполимера II более 80 % (масс.); остальные физико-механические характеристики при этом остаются удовлетворительными.

Выводы

Полученные смесевые композиции на базе СКФ 26 ОНМ и С-26АЭ являются перспективными с точки зрения создания относительно недорогих и доступных фторполимерных матриц с возможностью регулирования свойств в зависимости от решаемых задач.

Разработанная фторполимерная основа, обладая лучшей технологичностью, соответствует современным экологическим требованиям, позволяя разрабатывать защитные покрытия и герметики, а также металл-полимерные композиты на их основе.

БИБЛИОТЕКА САЙТА FORPOLYMER.RU

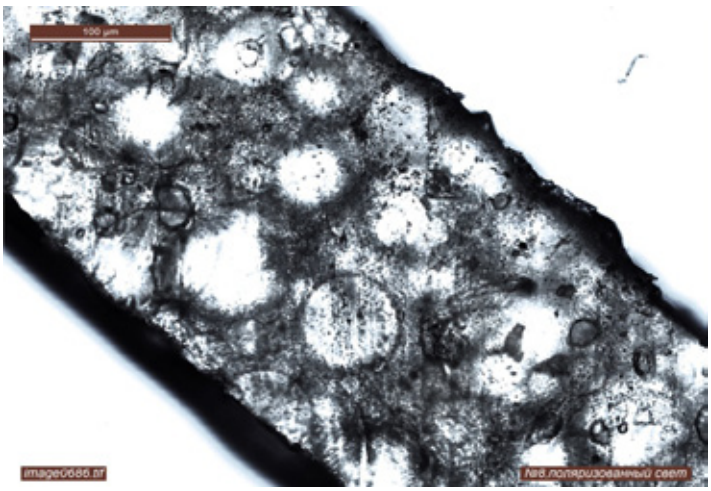

Рис. 3. **Микрофотография смесевой композиции С-26АЭ — СКФ 26 ОНМ 60:40 % (масс.)**

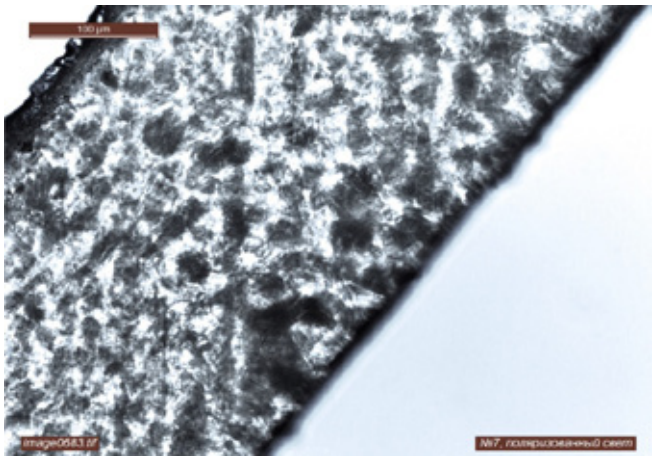

Рис. 4. **Микрофотография смесевой композиции С-26АЭ — СКФ 26 ОНМ 80:20 % (масс.)**

Литература:

1. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития. — 2008. — Том LII. — С 7–2.
2. Квасников М.Ю. Фторсодержащие лакокрасочные композиции и покрытия на их основе // Химическая промышленность сегодня. — 2008, №7. — с. 22–26.
3. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.:РИАС. — 2007. — 384 с.
4. Технические условия 6-05-1652-88. Фторкаучук СКФ-26 НМ.
5. Соколов С.В., Пурцеладзе В.И. Пат. 2074199 РФ С1. МПК С08F214/22. Низкомолекулярные тройные сополимеры винилиденфторида, отверждаемые при низкой температуре, в качестве основы термоагрессивостойких герметиков и защитных покрытий и способ их получения — №94013592/04; Заявл. 18.04.1994; Опубл. 27.02.1997.
6. Емельянов Г.А., Пурцеладзе В.И., Щадилова Е.Е., Родин В.М., Костычева Д.М., Чернявский Г.Г. Пат. 2432366 РФ С1. МПК С08F214/00. Низкомолекулярные тройные сополимеры винилиденфторида и мономера, содержащего фторсульфатную группу — №113820/04; Заявл. 09.04.10; Опубл. 27.10.11.

БИБЛИОТЕКА САЙТА FTORPOLYMER.RU