

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ФТОРПОЛИМЕРОВ.

© Барабанов Вильям Петрович, Осипов Олег Петрович, Санников Сергей Георгиевич
и Торсуев Дмитрий Михайлович⁺

Кафедра физической и коллоидной химии. Казанский государственный технологический университет
Ул. К. Маркса, 68. г. Казань 420015. Россия. E-mail: azus@kstu.ru

*Ведущий направление; ⁺ Поддерживающий переписку

Ключевые слова: поверхностное натяжение, смачиваемость, работа адгезии, фторполимеры, сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, углеводороды.

Резюме

Проведено исследование смачиваемости фторполимеров полярными и неполярными жидкостями с целью разделения систем масло—вода. Показано, что фторполимеры обладают наименьшей свободной энергией по отношению к другим материалам и поэтому разница в смачиваемости фторполимеров водой и предельными углеводородами максимальна.

Результаты и дискуссия

Создание технологии производства сепарирующих элементов и фильтров водоотделителей потребовало проведения научных исследований для выбора необходимых материалов и разработки процессов нанесения покрытий. Основной идеей при разработке сепарирующего элемента является выбор таких материалов, которые обеспечивали бы максимальную разницу при смачивании поверхности пористой перегородки разделяемыми жидкостями. Известно, что наибольшую разницу в смачивании водой и углеводородами имеют фторполимеры [1]. Класс таких полимеров представлен материалами различной структуры, отличающимися по энергетическим свойствам поверхности. В этой связи для исследований и установления наиболее оптимальных вариантов покрытий были выбраны перфторполимеры на основе политетрафторэтилена и сополимеров тетрафторэтилена с другими перфтормономерами.

Табл. 1. Характеристики водных фторполимерных суспензий.

Показатели	Ф-4Д ТУ 605-1246-81	Ф-4МД ТУ 605-2012-86
Массовая доля фторопласта, %	55-60	54-58
Размер частиц, мкм	0.1-0.3	0.05-0.1
Температура формирования покрытия, °С	410	370

Исследования проводились на двух типах поверхности: на пленках и покрытиях, полученных из суспензий таких же по составу фторполимеров. Определение поверхностных характеристик проводилось по краевому углу смачиваемости - θ [2], при помощи которого были получены основные данные по поверхностному натяжению полимеров.

Измерения краевого угла смачиваемости проводилось на образцах, подготовленных по следующей схеме:

1. Экструзионные пленки фторполимеров толщиной 50 мкм промывались ксилолом и подвергались температурной обработке при 250° С в течение 10 мин. Затем пленки механически укреплялись на алюминиевых подложках, после чего производилось измерение краевого угла смачиваемости.

2. Для подготовки образцов с покрытием применялись водные суспензии политетрафторэтилена (марка Ф-4Д) и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (марка Ф-4МД). Характеристики этих суспензий приводятся в табл. 1, а состав фторполимеров приведен в табл. 2.

Фторполимерные водные суспензии представляют собой типичные коллоидные системы, в которых частицы фторопласта стабилизированы оксигенированными алкилфенолами (поверхностно-активное вещество) с добавками аммониевых солей перфторэнантовой и перфторпеларгоновой кислот (поверхностно-активное вещество). Размер частиц в суспензии Ф-4Д находится в пределах 0.1-0.3 мкм, а в суспензии Ф-4МД - 0.05-0.1 мкм, что способствует равномерному распределению фторполимеров при нанесении покрытий.

Для получения гладких покрытий нанесение осуществлялось методом окунания полированных алюминиевых пластинок в разбавленную до 35% масс. суспензию при пересчете на фторопласт.

Табл. 2. Значения характеристик смачиваемости фторполимеров водой.

Полимер	Пленка		Покрытие из суспензии	
	θ град.	$\cos\theta$	θ град.	$\cos\theta$
Политетрафторэтилен	107	-0.295	108	-0.309
Сополимер ТФЕ-ГФП (86-14)% масс. (90-10)% масс.	111	-0.358	112	-0.375
	111	-0.358	-	-
Сополимер ТФЕ-ПФПВЭ (86-14)% масс. (98-2)% масс.	112	-0.375	-	-
	110	-0.342	-	-



Профессор **Барабанов Вильям Петрович** - заведующий кафедрой физической и коллоидной химии (ФКХ) Казанского государственного технологического университета (КГТУ), заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации и Республики Татарстан, член-корреспондент Академии Наук Республики Татарстан, член Совета учредителей информационно-научного периодического журнала "Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения", доктор химических наук. Награжден орденом Почета - за заслуги перед государством, высокие достижения в производственной деятельности и большой вклад в укрепление дружбы и сотрудничества между народами.

Область научных интересов: физическая химия полимерных электролитов, электрохимия растворов, неметаллические покрытия, дисперсные системы. Руководит теоретическими исследованиями и прикладными работами по изучению физико-химического поведения полимерных элементов в ионогенных и гетерогенных средах. Разработал методы электролитических патентов полимерных покрытий, получения структурообразователей, флокулянтов, гидрогерметиков. Результаты работ используются в машиностроении, нефтяной, химической и нефтехимической промышленности, биотехнологии.

Педагогическая деятельность: Читает курсы лекций по "Физической и коллоидной химии", "Физико-химии полимеров". Подготовлено 3 доктора, 40 кандидатов наук.

После стекания излишков, образцы подсушивались при комнатной температуре 25-30 минут, прогревались при 250° С 10 мин, а затем обрабатывались при температуре формирования покрытая в течение 10 мин. Краевой угол смачиваемости - θ определялся как угол между касательной, проведенной к капле в точке соприкосновения трех фаз: твердая поверхность, воздух, и собственно жидкость. Для этого измерения использовался горизонтально расположенный микроскоп с угломерной насадкой. Образец устанавливался 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 устанавливается касательной к капле в точке контакта фаз.

При исследовании смачиваемости фторполимеров, кроме технологических аспектов формирования поверхности изучалось влияние боковых перфторированных групп имеющихся на поверхности, на свободную энергию в приграничном слое. Нами была проведена оценка поверхностных свойств на примере политетрафторэтилена (ПТФЕ), а также сополимеров тетрафторэтилена с гексафторпропиленом СП (ТФЭ-ГФП) и с перфторалкиловыми эфирами СП (ТФЭ-ПФА). В этом ряду представляется интересным изучение сплавов, которые образуются при оплавлении покрытий из смеси суспензий различных по составу фторполимеров.

В табл. 2 приведены данные по измерениям смачиваемости водой различных образцов пленок и покрытий из смесевых вариантов фторполимеров. При этом замечено, что значение краевого угла в зависимости от содержания сополимеров в покрытии удовлетворяет правилу Ли [3] только до определенного значения.

Из таблицы видно, что для экструзионных пленок значение краевого угла смачиваемости меньше, чем для образцов с покрытием из суспензий. Это объясняется разницей в структуре поверхности и ее кристаллизации. В то же время сохраняется общая тенденция по зависимости краевого угла смачиваемости от наличия в боковой цепи групп CF_3 и C_3F_5 . Таким образом,

можно утверждать, что с увеличением размеров перфторированного заместителя в боковой цепи смачиваемость фторполимера водой незначительно уменьшается. Тем не менее, в имеющемся диапазоне концентраций введенных фрагментов имеется зависимость смачиваемости водой поверхности от характера сополимера.

Для дальнейших исследований использовались только образцы с покрытиями из суспензий фторполимеров на примерах смесевых вариантов суспензий "политетрафтор - этилена" и его сополимера с гексафторпропиленом, выпускаемых отечественной промышленностью. В табл. 3 представлены результаты испытаний на смачиваемость водой поверхностей из сплавов полученных на основе суспензий Ф-4Д и Ф-4МД.

Из таблицы видно, что до содержания 3% масс. сополимера тетрафтор этилена и гексафторпропилена в сплаве "сополимер - политетрафторэтилен" наблюдается аддитивность смачивания от состава и в основном соответствует правилу Ли. При более высоком содержании ГФП несмачиваемость в основном обеспечивается группами CF_3 , которые и определяют свойства поверхностного слоя. Это скорее всего объясняется тем, что в силу своей более высокой

электрононенасыщенности группы перфторметила концентрируются на поверхности основной массы фторполимера, чем и обеспечивают снижение поверхностной энергии. Полученные данные представлены графически на рис. 1.

Из рисунка видно, что при содержании сополимера до 3-4% масс. наблюдается уменьшение смачиваемости покрытия, т.е. критический угол смачивания возрастает. Дальнейшее повышение содержания сополимера ТФЭ-ГФП практически не приводит к изменению этого показателя. Следовательно, при выборе оптимального состава покрытия для обеспечения минимальной смачиваемости достаточно введения в композицию 3-4% масс. сополимера ТФЭ-ГФП.

Для полной гарантии последующие исследования проводились на образцах покрытий приготовленных из смеси суспензий Ф-4Д и Ф-4МД в соотношении 90:10 по массе. При этом надо иметь в виду, что в сополимере ТФЭ-ГФП содержится 14-15% масс. гексафторпропилена. Таким образом, можно рассчитать оптимальное количество групп перфторметила, которые необходимы для достижения минимальной смачиваемости водой сополимера или его сплава с политетрафторэтиленом.

Табл. 4. Краевые углы смачиваемости на покрытиях фторполимеров.

Жидкость	Покрытие		
	ПТФЕ θ град.	СП ТФЭ-ГФП θ град.	Сплав θ град.
Керосин	20	17	18
Топливо ТС-1	21	18	18
Топливо РТ	21	19	19
Трифторхлорэтан	19	19	19
Н-гексан	18	17	17
Метанол	42	44	44
Этанол	44	46	46
Этиленгликоль	85	86	86
Глицерин	100	101	101
Вода	109	112	112

жидкости в основном представлены гидроксилсодержащими соединениями,

Измерения краевого угла смачиваемости проводились при комнатной температуре 20° С. Для обеспечения большей достоверности на поверхность покрытия наносилось пять капель жидкости и определялось значение θ по описанной выше методике. Результаты определений представлены в табл. 4.

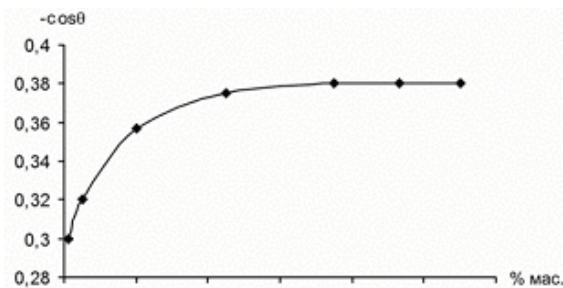


Рис. 1. Зависимость показателя смачиваемости фторполимерного покрытия водой от содержания сополимера с гексафторпропиленом в сплаве с политетрафторэтиленом.

Дальнейшие исследования посвящены, изучению поверхностных взаимодействий фторполимеров и жидкостей, характеризующихся различным поверхностным натяжением.

В части поверхностных взаимодействий с фторполимерами все жидкости можно разделить на две группы: несмачивающие (краевой угол более 90°) и смачивающие (краевой угол менее 90°). Несмачивающие жидкости имеют низкое значение поверхностного натяжения, минимальную величину диэлектрической постоянной и низкую вязкость, при этом надо отметить, что по химическому составу это предельные углеводороды, и фреоны. Смачивающие поверхности фторполимеров

Из приведенных данных видно, что жидкости с низкой диэлектрической постоянной (1.9-2.5) и имеющие уровень поверхностного натяжения в пределах 16-18 мН/м на поверхности фторполимера характеризуются углом смачиваемости от 17 до 21 град., более полярные жидкости характеризуются повышенной смачиваемостью и имеют более высокие краевые углы.

Если исходить из того, что на поверхности перфторполимеров при смачивании их жидкостями с такой же поверхностной свободной энергией возможны только дисперсионные взаимодействия, то необходимо прийти к выводу о нулевом значении поверхностного натяжения на границе твердой и жидкой фаз. В том случае, когда, например, превалируют водородные связи, свободная поверхностная энергия на границе "твердое тело - жидкость" приближается к поверхностному натяжению жидкость - воздух", В табл. 5 приведены значения критерия смачиваемости исследованными жидкостями поверхности фторполимеров.

Графически эти результаты представлены на рис. 2.

На основании полученных результатов были рассчитаны величины работы адгезии W_{1-2} на границе раздела фаз фторполимер-жидкость. Для расчета использовалось уравнение Дюпре [2], согласно которому работа адгезии может быть выражена посредством поверхностного натяжения жидкости на границе "жидкость - газ" - σ_2 и показателя смачиваемости твердой поверхности - $\cos\theta$.

Полученные значения сравнивались с величинами поверхностного натяжения на границе "твердое тело (фторполимер)-жидкость", которые вычислялись по формуле Юнга [2].

Табл. 5. Значения критерия смачиваемости фторполимеров жидкостями с различным поверхностным натяжением.

σ жидкости, мН/м	ПТФЭ $\cos\theta$	СП (ТФЕ-ГФП) $\cos\theta$	Сплав 90:10 $\cos\theta$
17.3	0.946	0.951	0.951
18.4	0.939	0.945	0.945
22.6	0.743	0.719	0.719
22.7	0.719	0.695	0.695
64	-0.139	-0.191	-0.191
72.7	-0.309	-0.375	-0.375

значительно выше значений поверхностного натяжения. Общая тенденция снижения сил взаимодействия наблюдается по мере уменьшения σ_2 , как на поверхности политетрафторэтилена так и для сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом. Надо отметить, что по мере приближения значений поверхностного натяжения жидкостей (ж-г) к критическому значению свободной поверхностной энергии фторполимера на границе (т-г) поверхностное натяжение "фторполимер-жидкость" (т-ж) стремится к минимальной величине. Иными словами, полученные значения поверхностного натяжения σ_2 и работы адгезии W_{1-2} укладываются в существующие понятия и могут быть объяснены с позиции представлений о дисперсионных и недисперсионных взаимодействиях на границе раздела твердой и жидкой фаз. Данные, представленные графически на рис. 3, 4, позволяют более наглядно оценить всю картину изменений поверхностных взаимодействий в исследуемой области.

Из рисунка видно, что в области значений σ_2 до 30-35 мН/м сохраняется линейная зависимость поверхностного натяжения и работы адгезии на границе раздела "фторполимер - жидкость". В линейной части графика, особенно для

Табл. 6. Значения работы адгезии и поверхностного натяжения на границе раздела фаз "фторполимер - жидкость".

Жидкость	ПТФЭ		СП (ТФЕ-ГФП)	
	W_{1-2} мН·м	σ_{1-2} мН·м	W_{1-2} мН·м	σ_{1-2} мН·м
Вода	50.3	40.1	45.5	44.1
Глицерин	55.1	27.4	51.8	29.0
Этилглицоль	52.5	14.3	51.6	13.4
Этанол	39.1	2.3	38.5	1.00
Метанол	39.4	1.8	38.8	0.6
Гексан	34.9	1.6	34.9	0.6
Керосин	33.0	0.5	33.0	0.5
Топливо РТ	34.8	0.6	36.0	0.6
ТС-1	33.0	0.5	35.1	0.65
ТФХЭ	33.6	1.8	33.7	0.2

Выводы

На основании проведенных исследований определены значения поверхностного натяжения и работы адгезии на границе раздела фторполимеров и жидкой фазы. Показано, что наибольшей разницей при смачиваемости водой и углеводородами обладают сополимеры тетрафторэтилена с перфторированными мономерами.

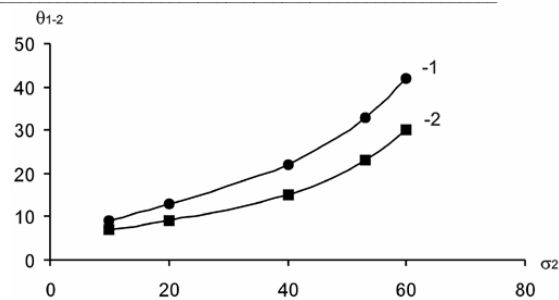


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения на границе фторполимер-жидкость от поверхностного натяжения Ж-Г. 1 - СП (ТФЕ-ГФП) 2 - ПТФЭ.

Необходимо отметить, что работа адгезии, в нашем случае, значительно выше значений поверхностного натяжения и это укладывается в существующие понятия о свободной поверхностной энергии и поверхностного натяжения на границе раздела твердой и жидкой фаз. Полученные значения поверхностного натяжения и работы адгезии свидетельствуют о различии понятий поверхностного натяжения и работы на границе раздела фаз. Надо полагать, что полученные результаты могут быть объяснены только с позиций представлений о дисперсионном и недисперсионном взаимодействии на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Результаты расчетов приведены в табл. 6.

Сравнение данных табл. 6 показывает, что величины работы адгезии на границе "фторполимер-жидкость"

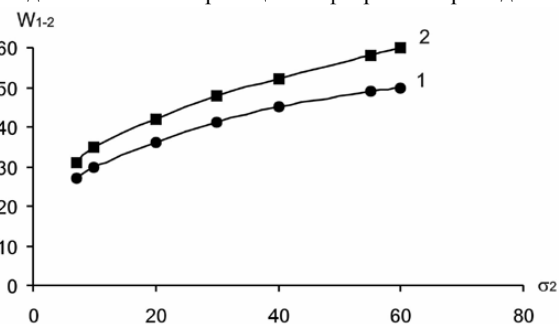


Рис. 3. Зависимость работы адгезии на границе раздела фаз "фторполимер - жидкости" различной структуры 1 - ПТФЭ; 2 - СП (ТФЕ-ГФП).

углеводородов, межфазное взаимодействие определяется лондонскими дисперсионными силами и достаточно хорошо описывается уравнениями Юнга и Дюпре. В той части графика, где представлены значения W_{1-2} и σ_{1-2} для полярных жидкостей все отклонения объясняются достаточно сильными, характерными для содержащих гидроксил жидкостей, водородными связями. Именно поэтому наблюдается отклонения от линейной зависимости на представленном рис. 4. При этом есть основания полагать, что в приведенных зависимостях не учитывается такой фактор, как вязкость жидкостей, но, тем не менее, уравнение Дюпре представляет единственное выражение термодинамической работы, которую можно измерить на границе твердой и жидкой фаз.

Литература

- [1] Уолл Л. Фторполимеры. М.: Мир. 1975.
- [2] Воюцкий С. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1969.
- [3] L.J. Lee. *Polym.Sci.* 1967. A 2(5). P.1103.
- [4] Бабаянц В.Д., Санников С.Г. *Коллоидный журнал. Л.* 1988. №3. С.558.

