

На правах рукописи



**Щадилова
Екатерина Евгеньевна**

**СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ
ЭФИРАМИ.
СТРУКТУРА. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ.**

Специальность: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

20 ИЮН 2013



Санкт-Петербург
2013



На правах рукописи



**Щадилова
Екатерина Евгеньевна**

**СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ
ЭФИРАМИ.
СТРУКТУРА. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ.**

Специальность: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2013



Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В.Лебедева»

Научный руководитель:

Возняковский Александр Петрович

доктор химических наук, профессор, заведующий сектором Федерального унитарного государственного предприятия научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В.Лебедева,

Официальные оппоненты:

Ловчиков Владимир Александрович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального унитарного государственного предприятия «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В.Лебедева»

Долматов Валерий Юрьевич

доктор технических наук, заведующий сектором Федерального унитарного государственного предприятия «Специальное конструкторско-технологическое бюро Технополот»

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский научный центр «Прикладная химия»

Защита состоится 4 июля 2013 г. в 15.00 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.230.02 в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, ауд.62

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке СПбГТИ(ТУ).

Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Справки по тел.: (812) 494-93-75; факс: (812) 712-77-91; e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан 3 июня 2013 г.

и. о. ученого секретаря совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.230.05
д.х.н. , профессор

М. А. Ильющин



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из перспективных направлений современного полимерного материаловедения является разработка пленкообразующих материалов стойких в условиях воздействия природных и техногенных сред. Можно выделить две основных области, где использование такого рода материалов может значительно улучшить эксплуатационные, экономические и, что важно, экологические характеристики технологических процессов:

- замена традиционных методов разделения многокомпонентных смесей (ректификация, криогенная технология, адсорбция) на мембранную технологию;
- создание протекторных покрытий

Полифторированные эластомеры привлекают к себе внимание возможностью формирования пленок из их растворов летучих растворителей. Физико-механические свойства полимерных пленок на основе полифторированных полимеров заметно выигрывают по сравнению со свойствами пленок терморезистивных фторполимеров. Наиболее известны полимерные пленки на основе сополимеров винилиденфторида и перфторированных сомономеров.

В настоящее время в ФГУП «НИИСК» разработан широкий спектр полифторированных полимеров, сочетающих в себе свойства перфторированных и сополимеров на основе винилиденфторида – сополимеров этилена с перфторированными эфирами (ЭПФЭ). Появление нового класса полимеров стимулирует работы по созданию материалов на их основе. Наиболее перспективным направлением считается создание полимерных композитов с использованием нанодисперсного наполнителя. Ранее было показано, что использование детонационного углерода (ДУ) позволяет достичь значительного эффекта усиления для композитов на основе фторполимеров.

Область применения пленок определяется их проницаемостью по отношению к газам и низкомолекулярным веществам. Ожидается, что полимерные пленки с высокой проницаемостью наиболее широкое применение найдут при изготовлении селективных слоев разделительных мембран. Соответственно пленки с проницаемостью, близкой к нулю являются кандидатами для протекторных покрытий. Следует отметить некоторую условность данной классификации. Так, пленки с высокой газовой проницаемостью, могут применяться как протекторные покрытия.

Таким образом, изучение сорбционных свойств сополимеров этилена с перфторированными эфирами и их связи с микроструктурой цепи представляет для полимерного матери-



аловедения значительный практический интерес, что делает такого рода исследования весьма актуальным.

Цель данной работы заключалась в сопоставительном исследовании сорбционных свойств полифторированных сополимеров на основе винилиденфторида и этилена в зависимости от химической структуры перфторированного сомономера. Изучение влияния модифицирующих добавок ДУ на физико-химические параметры полимерных пленок ЭПФЭ. Определение на этой базе областей практического применения их полимерных пленок.

Для достижения поставленных целей были определены следующие задачи:

Изучение термодинамики взаимодействия систем низкомолекулярная жидкость - полимер и выбор оптимального растворителя ЭПФЭ.

Формирование тонких плесок ЭПФЭ и изучение их диффузной проницаемости.

Получение устойчивых суспензий детонационного углерода в выбранном растворителе.

Разработка модификации пленок ЭПФЭ малыми добавками ДУ и изучение их физико-химических свойств.

Методы исследования. В качестве базового метода исследования полимеров был выбран метод обращенной газовой хроматографии. В качестве дополняющих методов использовали методы малоуглового рентгеновского рассеяния, электронной сканирующей микроскопии, ЯМР спектроскопии, ГПХ, ТМА. Дисперсность частиц ДУ определяли из данных динамического светорассеяния.

Научная новизна полученных результатов определяется тем, что впервые:

Методом обращенной газовой хроматографии проведено исследование структуры и свойств сополимеров этилена с перфторированными эфирами. Прослежено влияние на сорбционные свойства сополимеров природы и длины бокового радикала.

Показано, что замена винилиденфторидного звена на этиленовое приводит к стойкости ЭПФЭ в полярных растворителях и нуклеофильных средах. Это обусловлено меньшим смещением электронной плотности атома водорода в метиленовой группе этиленового звена по сравнению с метиленовой группой винилиденфторида.

Установлено, что при строгой альтернантности микроstructures цепей, процессы самоорганизации приводят к формированию в объеме сополимеров этилена с перфторированными эфирами кластеров углеводородных фрагментов.

Продемонстрировано, что наличие кластеров углеводородных фрагментов приводит к диффузной проницаемости неполярных углеводородов пленок ЭПФЭ при практическом отсутствии набухания в подавляющем большинстве низкомолекулярных жидкостей.



Практическая значимость. Показано, что сополимеры этилена с перфторированными эфирами обладают химической стойкостью сопоставимой с перфторированными эластомерами и перспективны для создания на их основе пленкообразующих материалов с широким спектром областей практического применения.

Ультратонкие пленки ЭПФЭ использованы как селективный слой композиционных мембран предназначенных, как для первапорационных процессов разделения агрессивных композиционных жидкостей, так и диффузионных процессов газоразделения.

Получены композиты ЭПФЭ и детонационного углерода с барьерными свойствами по отношению к большинству агрессивных жидкостей и газов.

Использование композиционной модифицирующей добавки детонационного углерода позволило получить протекторное покрытие, сочетающее химическую стойкость к агрессивным средам с высокой адгезией к металлам. Добавка детонационного углерода позволила дополнительно обеспечить удовлетворительную теплопроводность покрытия.

Диэлектрические параметры тонких пленок ЭПФЭ позволяют использовать их в качестве защитных покрытий для электронных устройств, работающих в агрессивных средах при повышенных температурах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: Четвертой и Пятой Всероссийской Каргинской конференция «Наука о полимерах 21-му веку»(Москва, 2007 и 2010); «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2008); Saint-Petersburg young scientists conference “Modern problems of polymer science” 2008 (2008. St. Petersburg),, 3rd International symposium Detonation nanodiamonds: technology, properties and application “Nanodiamond’2008” (2008. St. Petersburg), 6-я Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук.(2008, Київ); 3-ей Международной научно-технической конференции по полимерным материалам и покрытиям (Ярославль, 2008 г.).

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов, до обсуждения и оформления полученных результатов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в реферируемых ВАК периодических изданиях, получено 3 патента.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы (94 наименований). Работа изложена на 134 листах, включая таблиц 17 и 18 рисунков.



СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы.

ГЛАВА 1. Литературный обзор состоит из трех разделов. В них представлен анализ научно-технической литературы по структуре и свойствам фторполимеров в связи с микроструктурой цепи. Обобщены и проанализированы основные параметры, позволяющие прогнозировать области конкретного применения полимерных пленок и, прежде всего, перспективу их использование в качестве протекторных покрытий или в мембранных технологиях.

Обоснован выбор метода обращенной газовой хроматографии (ОГХ) в качестве основного метода исследования пленкообразующих полимеров и дан анализ его возможностей по исследованию физико-химических параметров полимеров.

Рассмотрены основные положения теории полимерных нанокомпозитов. Дан подробный анализ наноструктурированных веществ, используемых в полимерном материаловедении. Наиболее подробно рассмотрен детонационный углерод и обоснован его выбор в качестве основного физического модификатора пленок полимеров.

В конце литературного обзора приводится общая оценка содержащейся в нем информации и на ее основе формулируются цели и задачи исследования.

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования. Рассмотрены особенности синтеза сополимеров этилена с перфторированными эфирами, приведено описание структуры и свойств исследуемых в работе полимеров. Описаны физические и физико-химические методы исследования полимеров и их пленок, использованных в диссертационной работе для характеристики полученных полимерных пленок.

Структура звеньев изученных ЭПФЭ приведены в таблице 1. Основные исследования проведены образцами 5...9, однако с целью установления более полной корреляции структура - свойства были рассмотрены и некоторые другие фторэластомеры.

Синтез полимеров. Полимеры синтезированы методом эмульсионной полимеризации с использованием персульфата калия в качестве инициатора. Базовым сополимером – представителем сополимеров этилена с перфторированными виниловыми эфирами (ЭПФЭ) – был выбран сополимер этилена с перфторпропилвиниловым эфиром (ЭПФЭ - 5). Большинство экспериментальных исследований, описанных в данной работе, выполнено с использованием этого базового сополимера.



Таблица 1 - Химическая структура исследованных полимеров

№	Химическая структура полимера	Наименование
1	$\begin{array}{c} -[(CF_2-CH_2)_x - CF_2-CF]- \\ \\ CF_3 \end{array}$	Сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом
2	$\begin{array}{c} -[(CF_2-CH_2)_x - CF_2-CF]- \\ \\ O-CF_3 \end{array}$	Сополимер винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром
3	$\begin{array}{c} -[(CF_2-CH_2)_x - CF_2-CF]- \\ \\ O-CF_2-CF_2-CF_3 \end{array}$	Сополимер винилиденфторида с перфторпропилвиниловым эфиром
4	$\begin{array}{c} -[(CF_2-CF_2)_x - CH_2-CH]- \\ \\ CH_3 \end{array}$	Сополимер тетрафторэтилена с пропиленом
5	$\begin{array}{c} -[(CH_2-CH_2)_x - CF_2-CF]- \\ \\ O-CF_2-CF_2-CF_3 \end{array}$	Сополимер этилена с перфторпропилвиниловым эфиром
6	$\begin{array}{c} -[(CH_2-CH_2)_x - CF_2-CF]- \\ \\ CF_2-O-CF_2-CF_2-CF_3 \end{array}$	Сополимер с этилена перфторпропилаллиловым эфиром
7	$\begin{array}{c} -[(CH_2-CH_2)_x - CF_2-CF]- \\ \\ CF_2O-(CF_2)_2(OCF_2)_4OCF_3 \end{array}$	Сополимер этилена с перфтор-4,7,9,11,13,15-(гексаоксогексадецен-1) x ≤ 3
8	$\begin{array}{c} -[(CH_2-CH_2)_x - CF_2-CF]- \\ \\ O-CF_2-CF_2-CF_3 \end{array}$	Сополимер этилена с перфторпропилвиниловым эфиром повышенной блочностью x ≤ 2
9	$\begin{array}{c} -[(CH_2-CH_2)_x - CF_2-CF]- \\ \\ O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F \end{array}$	Сополимер этилена с перфтор-(5-метил-3,6-диоксооктен-7)-сульфофторидом

Методы исследования. При выборе основного метода исследования учитывалось значительное отличие свойств полимера в блочном состоянии и в виде тонкой пленки. В связи с этим основным методом исследования был выбран динамический вариант сорбционного метода исследования полимеров - метод обращенной газовой хроматографии, который является наиболее информативным при изучении термодинамики взаимодействия полимера в виде тонких пленок с низкомолекулярными соединениями. Нечувствительность метода к сплошности полимерной пленки при изучении полимеров с низкими пленкообразующими свойствами позволяет значительно снизить расчетную погрешность получаемых параметров.



Метод ОГХ. Метод ОГХ был применён для изучения физико-химических свойств полимерных пленок в температурном интервале 30 – 150 °С. Используемая установка была специально разработана для данных физико-химических измерений.

Расчет значений удерживаемых объемов. Значения удельных удерживаемых объемов (V_g^0) рассчитывали по известному уравнению

$$V_g^0 = (t_r F / g) I_2^3 (P_{in} / P_{out}) \quad (1)$$

где $t_r = (t - t_0)$, t - время удерживания, соответствующее максимуму пика сорбата, t_0 - время удерживания несорбирующегося газа, F - объемная скорость потока газа - носителя при температуре расходомера, g - количество полимера в колонке, I_2^3 - фактор сжимаемости, P_{in} - давление на входе колонки, P_{out} - давление на выходе колонки.

$$F = \left\{ F_t (P_{flw} - P_w) / P_0 \right\} * (273.2 / T_{flw}) \quad (2)$$

P_{flw} — давление в расходомере, P_w - давление насыщенных паров воды при $T = T_{flw}$, P_0 - атмосферное давление.

$$J_3^2 = (3/2) \{ [(P_{in} / P_{out})^2 - 1] / [(P_{in} / P_{out})^3 - 1] \} \quad (3)$$

Расчет термодинамических параметров смешения. Расчет значений коэффициента активности Ω_1^{∞} проводили по уравнению

$$\ln \Omega_1^{\infty} = \ln \frac{273.15 \cdot R}{V_g^0 P_1^0 M_1} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (4)$$

где V_g^0 - удельный удерживаемый объем сорбата; P_1 , V_1 , M_1 - давление насыщенных паров, мольный объем и молекулярная масса сорбата, соответственно; B_{11} - второй вириальный коэффициент сорбата, R - газовая постоянная. При расчете температурных зависимостей термодинамических параметров использовали экстраполяционные уравнения

$$\ln \Omega_1 = \ln T + D/T + E \quad (5)$$

$$\Delta \bar{H}_E^{\infty} = RD - RTC \quad (6)$$

$$\Delta \bar{S}_E^{\infty} = -R(C + E) - RC \ln T \quad (7)$$

где C , D , и E константы. Значения коэффициентов C , D и E могут быть получены из уравнения (5) методом наименьших квадратов. При обеспечении в наших расчетах обрабатываемого массива не менее чем из 30 значений, расчетная ошибка коэффициентов не превышала, как правило, 0,5 %, что позволяло получать ошибку значения $\Delta \bar{H}_E^{\infty}$ не более 10%.



ЯМР. ЯМР спектры получали на приборе "Bruker Spectrospin" с рабочей частотой 270 и 254 МГц для ЯМР ^1H и ^{19}F , соответственно. Анализ спектров ЯМР синтезированных ЭПФЭ-5...ЭПФЭ-9 показал, что по характеру чередования углеводородных и перфторированных последовательностей они в основном представляют собой альтернантные сополимеры. Однако в некоторых образцах около 15% этилновых звеньев образуют диады и менее 0.01% триады

В настоящее время наиболее проработана технология синтеза сополимера этилена с перфторвинилпропиловым эфиром. В этой связи исследования, посвященные практическому применению ЭПФЭ, были проведены именно для этого сополимера.

Микроскопия. Проведена растровым электронным микроскопе S-800 фирмы "Hitachi" (Япония) при ускоряющем напряжении 5-35 кВ. Исследование проводили на поверхностях полимерных пленок и их низкотемпературных сколах. Для придания электропроводимости образцы полимерных плёнок напыляли слоем золота (Au).

ТМА. По данным термомеханического анализа в интервале температур $-40...150^\circ\text{C}$ был установлен только один температурный переход, соответствующий T_g

Метод рентгенографии¹. Малоугловое рентгеновское рассеяние – это рассеяние в диапазоне $2\theta=0,008 - 8^\circ$, где θ - угол рассеяния. С его помощью можно изучать любые системы, в которых характерные системы неоднородностей лежат в диапазоне $101 - 104^\circ \text{Å}$. Основная формула для интенсивности малоуглового рассеяния – формула Дебая

$$I(S) = \int_V \int_V \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{\sin sr_{12}}{sr_{12}} dr_1 dr_2 \quad (8)$$

где $\rho(r)$ – рассеивающая плотность; $S = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ - параметр рассеивания; λ - длина волны рентгеновского излучения; θ - угол рассеяния

Важнейшей интегральной характеристикой рассеяния является инвариант Порода

$$Q = \int_0^\infty S^2 I(S) dS \quad (9)$$

Q – пропорционален полной энергии рассеяния и пропорционален среднеквадратичной флуктуации плотности частицы.

Анализируя поведение кривой $I(S)$ - интенсивности рассеяния при малых значениях S по формула Гинье, получают радиус инерции рассеивающей частицы R_g .

¹ Экспериментальная часть работы проведена в НИИ химии силикатов РАН (Санкт-Петербург)



$$I(S) = I(0) \exp_{-s^2 Rg/3} \quad (10)$$

Малоуглового рентгеноструктурный анализ. Данные по малоугловому светорассеянию полимеров измеряли в дифрактометре КРМ-1 со щелевой схемой коллимации первичного пучка (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор). В качестве координаты рассеяния использовали величину модуля вектора рассеяния $s = (4\pi/\lambda)\sin \Theta$, где Θ - угол рассеяния, $\lambda = 0.1542$ нм - длина волны излучения.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовление растворов. Структура синтезированных ЭПФЭ из-за наличия перфторированного звена резко ограничивает круг низкомолекулярных веществ - потенциальных растворителей. Так, если фторэластомеры на основе винилиденфторида неограниченно набухают в полярных растворителях (например, ацетоне), то для ЭПФЭ степень набухания не превышает 15...20 % масс. В таблице 2, в качестве примера, представлены данные по набуханию ЭПФЭ-5 в некоторых агрессивных средах. Для сравнения там же приведены взятые из литературы данные по набуханию наиболее стойких в агрессивных средах сополимеров винилиденфторида, гексафторпропилена и тетрафторэтилена - вайтонов А и В.

Таблица 2 Степень набухания (в % масс.) ЭПФЭ-5, Вайтон А и Вайтон В в органических растворителях (7 суток)

Растворитель	ЭПФЭ-5*	Вайтон А**	Вайтон В**
Гептан	3		
Декан	6		
Ацетон	15	200	175
Этилацетат	17	230	250
Диметилформамид	6		
Ацетонитрил	15		
Тетрагидрофуран	35	200	190

* - при температуре кипения растворителя

** - при 20 °С.

Следует отметить, что в случае фторэластомеров достижение молекулярной растворимости полимеров не является тривиальной задачей. Для полифторированных полимеров возможна как химическая сшивка молекул в процессе синтеза, так и, в заметно большей степени, образование узлов физической сетки. Это обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием (Н - F).

В качестве базового растворителя, был выбран 1,1,2-трифторхлорэтан. Для исключения межмолекулярного взаимодействия базовый растворитель был

модифицирован 0.001мас% дихлоруксусной кислоты.

ОГХ. Метод ОГХ был использован для получения количественных данных по термодинамике взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, так и особенности их морфологии.



Диаграммы удерживания. Анализ диаграмм удерживаний в методе ОГХ позволяет получить информацию о наличии каких-либо фазовых или конформационных изменениях в структуре полимера.

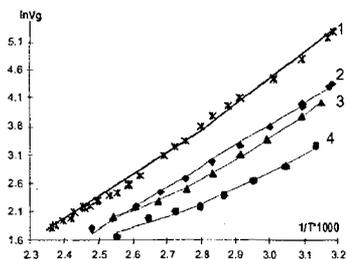


Рисунок 1 - Диаграммы удерживания п-октана 1-ЭПФЭ-9; 2 ЭПФЭ -5; 3-ЭПФЭ -1; 4- ЭПФЭ -2

Признаком температурного перехода служит, как правило, отклонение диаграммы удерживания от линейного или монотонного хода. Диаграммы для всех изученных сорбатов практически не отличались от линейных во всем исследованном температурном интервале.

Коэффициенты активности. В термодинамике Флори - Хаггинса в качестве основного параметра, характеризующего взаимодействие полимер - низкомолекулярное вещество используется безразмерный параметр $\chi_{1,2}$. Он легко может быть

получен из данных ОГХ, однако, для корректного расчета его значений требуется знание надежно определенной плотности полимера. Эта может потребовать значительных экспериментальных усилий. Так, в случае наиболее доступного гидростатического метода потребуются поиск жидкости, которая: (1) должна хорошо смачивать полимер; (2) в которой бы полимер не набухал и (3) сорбция которой не приводила бы к изменению свободного объема. В связи с этим, в качестве первого приближения представляется целесообразным выбор более доступного параметра характеристики взаимодействия полимер - низкомолекулярное вещество.

Рассмотрим в этом плане возможности, вытекающие из теории активности. В термодинамике Гиббса введение понятия активность формально учитывает все межмолекулярные взаимодействия в растворах, которые, собственно, и являются причиной различия идеальных и реальных растворов. Коэффициент активности, вводится как $\gamma_1 = a_1 / c_1$, где a_1 - активность, а c_1 - концентрация растворителя. Таким образом, коэффициент активности является мерой отклонения раствора от идеальности. В случае растворов полимеров естественно ожидать его чувствительность к особенностям химической структуры макроцепей при сольватации последних молекулами низкомолекулярных веществ. Полученные нами по уравнению (4) значения Ω_1^∞ , при $T=60^\circ\text{C}$ сведены в таблице 3. Как видно из полученных данных Ω_1^∞ , действительно, довольно чувствительны, как к химическим, так и к стереометрическим параметрам полимерного звена.



Так, появление эфирного кислорода в боковой подвеске образца 2 приводит к повышению значений Ω_1^∞ по сравнению с образцом 1. Дальнейшее увеличение длины боковой подвески (образец 3) вновь обуславливает рост значений Ω_1^∞ . Замена перфторированного сомомера на углеводородный (образцы 1 и 4) приводит к резкому снижению значений коэффициентов активности по сравнению с перфторированным аналогом.

Таблица 3 Коэффициенты активности систем систем ЭПФЭ – низкомолекулярная жидкость

СОРБАТ	ОБРАЗЕЦ*										
	1	2	3	4	5	7	6	8	9	НК	ПДМС
	Коэффициент активности, Ω_1^∞										
Пентан	-	-	-	16.8	32.7		22.7	25.30	-	-	5.9
Гексан	-	72.6	61.6	17.1	36.7	22.5	22.7	27.61	-	6.8	5.9
Гептан	52.0	92.9	70.4	17.9	42.8	25.7	25.7	30.51	28.5	6.5	5.8
Октан	64.4	117.6	82.5	18.1	50.1	28.4	28.4	35.43	22.1	6.1	6.1
Нонан	71.6	142.2	96.2	19.1	59.1	31.7	31.9	40.38	-	6.1	6.2
Декан	80.9	173.4	115.2	21.2	70.4	35.8	36.1	47.44	-	5.9	6.4
Бензол	15.4	22.9	20.5	11.8	28.5	17.6	14.8	21.71	19.5	4.7	5.8
Циклогексан	45.3	53.8	56.1	16.1	34.5	21.1	21.1	25.74	24.6	4.8	5.1
Гексафторбензол	5.7	4.7	4.3	3.1	4.3	3.4	3.2	3.62	3.3	-	4.2

Увеличение длины метиленовых последовательностей в образце 7 по сравнению с образцом 5 также приводит к существенному снижению значений Ω_1^∞ для всех углеводородов. Данные таблицы 3 показывают, что, несмотря на повышенное содержание метиленовых последовательностей, по сравнению с сополимерами на основе винилиденфторида углеводороды являются термодинамически плохими растворителями для синтезированных сополимеров (сравнить $\Omega_1^\infty > 20$ для углеводородов и $\Omega_1^\infty = 3...4$ для хорошего растворителя - ГФБ). Прослеживая тенденции изменения значений Ω_1^∞ с длиной цепи нормального алкана, следует отметить ухудшение термодинамики сорбции для всех рассматриваемых фторполимеров (увеличение значений Ω_1^∞), с длиной цепи алкана. При этом, чем выше содержание метиленовых групп в макромолекуле, тем слабее отмеченная тенденция (образцы ЭПФЭ 4,6 и 7). Можно предположить, что вероятной причиной такого характера сорбции n-алканов фторполи-



мерами является образование областей с повышенным содержанием метиленовых групп (углеводородных кластеров) в объеме полимера. Количество углеводородных кластеров тем больше, чем выше количество метиленовых групп в макроцепи. Увеличение размера клубка n -алкана затрудняет доступ его молекул к углеводородным кластерам в объеме полимера и ухудшает термодинамику смешения. Следует, однако, учитывать, что основным механизмом сольватации n -алканов являются дисперсионные взаимодействия, причем они тем сильнее, чем больше длина цепи. Последнее обстоятельство приводит к частичной компенсации стерических затруднений распределения молекул n -алкана в случае полимеров с повышенным содержанием углеводородных кластеров и, соответственно, к улучшению термодинамики смешения.

Представляет интерес сравнить полученные тенденции сорбции n -алканов фторполимерами и полимерами, для которых выбранные сорбаты являлись бы хорошими растворителями. В качестве примера мы выбрали углеводородный карбоцепной полимер 1,4-изопрена - НК и, как представителя элементарноорганических полимеров, - ПДМС. Как видно из данных таблицы 3, для НК увеличение дисперсионных сил взаимодействия с увеличением длины цепи n -алкана приводит к улучшению термодинамики сорбции. В случае ПДМС дисперсионные силы не столь эффективны. Термодинамика смешения в этом случае в заметной степени связана с высокой гибкостью силоксановых цепей и их низкой энергией когезии. Эти обстоятельства отражаются и на тенденции изменения термодинамики сорбции n -алканов. В начале увеличение дисперсионных сил приводит к некоторому улучшению термодинамики смешения, а затем стерические затруднения смешения с увеличением длины цепи меняют направление тенденции.

Переход к циклическим соединениям не дает заметного выигрыша в термодинамике их сорбции ЭПФЭ. Так значения Ω_1^∞ для циклогексана лишь несколько ниже чем для n -гексана. Однако появление подвижных π -электронов у бензола способствует значительному улучшению термодинамики взаимодействия полимер - сорбат, по сравнению с n -алканами и циклогексаном (значения Ω_1^∞ уменьшаются, причем в степени обратно пропорциональной содержанию метиленовых групп). В данном случае реализуется сольватация по характерному для ароматического кольца механизму донорного присоединения к соседней с CF_2 -метиленовой группе с частично положительным зарядом на атоме водорода.

Данные таблицы 3 позволяют также проследить влияние длины и жесткости цепи боковых подвесок на термодинамику взаимодействия в системе полимер - сорбат. Так, следует отметить, что увеличение длины боковой цепи (ср. образцы 2 с 3 и ЭПФЭ-5 с ЭПФЭ-6)



приводит к улучшению термодинамики взаимодействия в системе полимер - сорбат. Однако увеличение длины боковой цепи свыше 10 атомов не приводит к улучшению термодинамики смешения (сравнить образцы ЭПФЭ 5, 6 и 7). Напротив, значения Ω_1^∞ сорбатов для образца ЭПФЭ-7 превышают соответствующие значения для образцов 5 и 6. Улучшение термодинамики смешения в системе полимер - сорбат с увеличением длины боковой цепи может быть связано с соответствующим увеличением свободного объема и, следовательно, с увеличением диффузионной проницаемости полимера

Изучение транспортных характеристик пленок сополимеров. Данные по транспортным характеристикам газоразделительных мембран с селективным слоем ЭПФЭ-5 представлены в таблице 4. Исследовали разделение смесей, наиболее часто применяемых для характеристики газоразделительных свойств мембран (O_2/N_2 и He/N_2). Полученные параметры разделения для смеси O_2/N_2 ЭПФЭ сопоставимы с параметрами разделения, получаемыми для мембран на основе ПДМС. Следует отметить высокое значение коэффициента разделения, полученного для смеси гелий/ азот, 43.4. Так для широко применяемых мембран на основе поливинилтриметилсилана этот показатель равен 16.3.

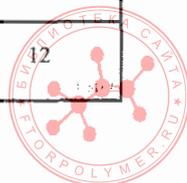
Таблица 4 Производительность и коэффициент разделения некоторых газовых смесей на ЭПФЭ-5.

Полимер	Производительность г/см ² сек		Коэффициент разделения	
	He/N ₂	O ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	He/N ₂
ЭПФЭ-5	25.2	1.7	2.8	43.4

Высокая стойкость пленок полимера в агрессивных средах делала перспективным их использование в процессах перапарации. Разделение смесей полярных и неполярных жидких углеводородов были изучены также в диффузионном эксперименте. Такие данные приведены в таблице 5.

Таблица 5 Производительность и коэффициент разделения смеси ацетон/толуол на ЭПФЭ-5

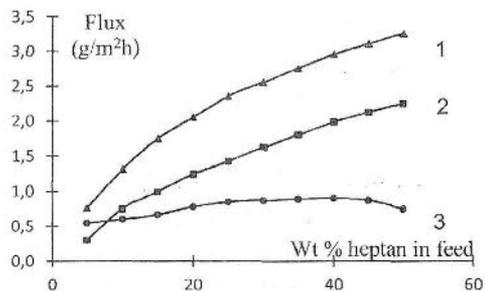
Полимер	Смесь	Состав, %	T °C	Производительность, г/см ² сек	Состав пермеата	Коэффициент разделения
ЭПФЭ-5	Ацтон/ толуол	90/10	20	6.4	97/3	



Они демонстрируют впервые полученные для фторированных полимеров высокие показатели разделения смесей полярных и неполярных компонентов.

На рисунке 2 представлены данные первапарационного разделения пленкой ЭПФЭ-5 модельной смеси полярного (изопропанол) и неполярного (гептан) углеводородов.

Как можно заключить из данных рисунка 2 пленки ЭПФЭ показывают достаточно высокую



проницаемость, по полярным углеводородам.

Практическое использование мембраны в значительной мере зависит от ее производительности. В какой-то мере на этот параметр можно повлиять, инициируя изменения морфологии пленок в необходимом направлении. В случае ЭПФЭ, формируя систему микропустот (элементов свободного объема), распределенных в более плотно упакованной полимерной матрице по объему пленки – модель «полость» -

Рисунок 2 - Зависимость потока от концентрации гептана в модельной смеси гептан – изопропиловый спирт для ЭПФЭ-5. 1 – суммарный поток 2 – гептан 3 – изопропиловый спирт

«стенка». В этом случае процессы массопереноса будут определяться средней величиной свободного объема и толщиной «стенки», а селективность, по-прежнему природой полимера. Для формирования пористой структуры мы использовали прием введение в раствор минимального количества осадителя (бутанол; 0,025 мас %). Микрофотография среза полученной пленки приведена на рисунке 4г. Использованный прием позволил увеличить производительность мембран (на примере смеси гептан – изопропиловый спирт) на 50 – 70 %.

Обобщая полученные результаты можно заключить. (1) тонкие пленки ЭПФЭ обладают значительной проницаемостью по отношению газам и жидким углеводородам; (2) учитывая барьерные свойства ЭПФЭ для практически всех известных классов углеводородов можно предположить, что проницаемость пленок обеспечивается углеводородными кластерами, сформированными в перфторированной матрице полимера; (3) высокая проницаемость пленок ЭПФЭ позволяет сделать вывод о перспективности их применения в качестве селективных слоев композиционных мембран; (4) проницаемость мембран может быть повышена при организации пористой структуры полимера.

Метод малоуглового рассеяния. По графику Кратки $I(S)^*S^2=f(s)$ определяют форму рассеивающих объектов.



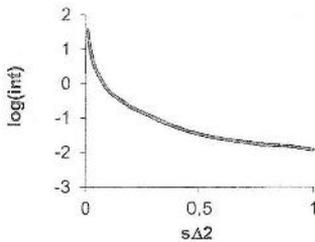
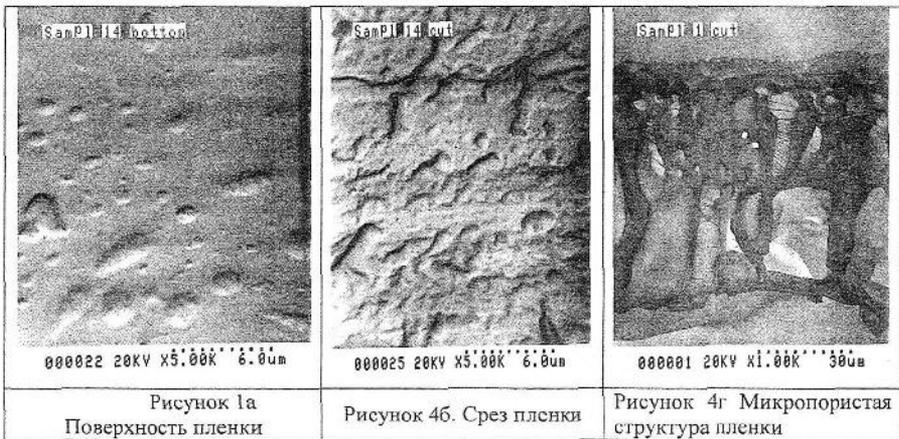


Рисунок 3 - ЭПФЭ-5 (график Кратки)

эксперименты.

Метод электронной микроскопии². Для исследования морфологии тонких пленок ЭПФЭ использовали метод скапирующей электронной микроскопии. Пленки ЭПФЭ-5 получены из раствора в модифицированном 1,1,2-трифторхлорэтано. Некоторые полученные результаты приведены на рисунках 4 (а и б). Данные рисунка 4 позволяют заключить, что применяемый растворитель позволяет формировать монолитные бездефектные пленки полимеров. Представленные фотографии на рисунках 4а и 4б демонстрируют наличие хорошо выраженной двухфазной структуры полимера, что совпадает с выводами, сделанными на основе анализа данных предыдущих экспериментов



² Экспериментальная часть работы проведена в НИИ Медицинских полимеров (г.Москва)



Рисунок 4г иллюстрирует формирование микропор при введении в раствор полимера модифицирующего количества осадителя. Следует отметить, что формирование пор приводит снижению прочностных параметров. Однако на пористой подложке композиционной мембраны пленка обеспечивает долговременную работу при перепаде давления до 1 атм.

ЭПФЭ как основа протекторных покрытий. Стойкость ЭПФЭ – полимеров в агрессивных средах делает их естественными кандидатами для формирования на их основе протекторных покрытий. Принципиально протекторное покрытие должно отвечать двум основным требованиям: (1) стойкостью и отсутствием диффузной проницаемости по отношению к веществам прогнозируемой окружающей среды; (2) адгезионным контактом, обеспечивающим целостность покрытия при реальных условиях эксплуатации.

Продемонстрированная в предыдущем разделе высокая проницаемость пленок ЭПФЭ

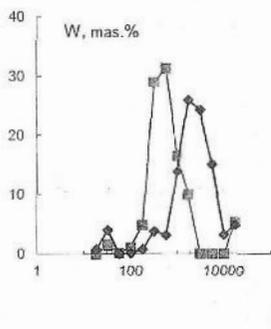


Рисунок 2 - (1) – среднечисленное распределение части ДУ; (2) – среднемассовое распределение частиц ДУ

по отношению к газовым и жидким средам делает невозможным прямое использование ЭПФЭ для формирования протекторных покрытий. В начале должна быть решена задача снижения диффузной проницаемости. Естественным путем снижения диффузной проницаемости пленок является переход к наполненным системам. В качестве наполнителей использовали детонационный углерод (ДУ). Выбор наполнителя в качестве базового определялся его доступностью для реального промышленного использо-

вания. Однако, использование ДУ, непосредственно полученного от производителя, не позволило получить качественное покрытие (наблюдалось растрескивание пленок). Это вынудило нас провести определение дисперсности частиц ДУ. Размеры частиц определяли методом динамического светорассеяния. Результаты приведены на рисунке 5.

Известно, что дисперсность частиц наполнителя в заметной мере определяет физико-механические свойства полимерных материалов. Был разработан следующий алгоритм получения суспензий ДУ. Навеску ДУ помещали в толуол и обрабатывали ультразвуком в течение 5 минут. Полученную суспензию в течение 5 минут центрифуговали при 5000 об/мин. Затем из кюветы отбирали 3/4 объема и использовали в дальнейшей работе. Покрытие наносили из раствора полимера, модифицированного суспензией ДУ.



Результаты экспериментов по оптимизации состава покрытия показали, что эффективное снижение диффузной проницаемости пленок, может быть достигнуто при введении в их состав 5 масс. % ДУ. Снижение оказалось настолько значительным, что измерить величину проницаемости на используемой первапорационной установке оказалось невозможным.

В связи с этим испытание протекторных покрытий проводили на установке, моделирующей реальные условия эксплуатации. Установка представляла собой стеклянный цилиндр, наполненный модельной средой испытания. В среду испытания погружали две металлические пластины. Одна из пластин покрывалась исследуемым покрытием, а вторая служила сравнительным электродом. Пластины подключались к источнику переменного напряжения 220 вольт. В процессе эксперимента регистрировали величину тока, возникающего в результате наложения разности потенциалов на пластины. Отсутствие тока электролиза при испытании сформированного покрытия в течение не менее 24 часов испытаний было показано для всех выбранных сред.

Выводы.

1 Синтезирован ряд перфторэфиров как исходных мономеров для синтеза их сополимеров с этиленом.

2. Впервые проведено сопоставительное изучение полифторированных сополимеров различающихся водородсодержащим сомономером (винилденфторид или этилен). Продемонстрировано, что несмотря на снижение массовой доли фтора в синтезированных полимерах, сополимеры на основе этилена стойки практически во всех распространенных агрессивных средах (включая нуклеофильные).

3. Методом ЯМР показано, что сополимеры этилена с перфторированными эфирами в основном характеризуется альтернатностью распределения звеньев по цепи.

4. Возможное наличие углеводородных кластеров в изученных сополимерах этилена объясняет сложно предсказуемое сочетание практической нерастворимости сополимеров в низкомолекулярных жидкостях с их высокой проницаемостью.

5. Введение в раствор полимера следовых количеств модифицирующей добавки приводит к формированию в объеме полимера элементов свободного объема. Этот прием позволяет обеспечить механизм транспорта вещества по схеме «полость – стенка», что заметно увеличивает проницаемость полимерной пленки.

6. Показано, что введение ДУ в объем пленок ЭПФЭ приводит к резкому снижению их проницаемости и значительному увеличению прочности адгезионного контакта металла.



Содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях автора:

1. Новые полифторированные сополимеры / Емельянов Г.А., Родин В.М., Бойко К.С., Щадилова Е.Е., Возняковский А.П. // Тезисы устных и стендовых докладов IV Всероссийской Каргинской конференции “Наука о полимерах 21-ому веку”. Москва 29 января – 2 февраля 2007г. Москва, МГУ 2007. С. 234

2. Rodin V.M., Emelianov G.A., Schadilova E.E. and Voznyakovskii A.P. Creation of organic monomolecular layers on the surface of metal // p.82 and Rodin V.M., Emelianov G.A., Schadilova E.E., Voznyakovskii A.P. Creation of organic monomolecular layers on the surface of metal. / /2-P-62 Abstract book of 4th Saint-Petersburg young scientists conference “Modern problems of polymer science” April 15-17, 2008 Saint-Petersburg

3. E.E. Schadilova, V.M. Rodin, A.P. Voznjakovskii and A.S. Ramsh Modification of the materials for dielectric coating with detonation nanodiamonds // Abstracts of 3rd International symposium Detonation nanodiamonds: technology, properties and application “Nanodiamond’2008” St. Petersburg, Russia July 1-4, 2008

4. Щадилова Е.Е., Возняковский А.П., Родин В.М. Соплимеры этилена с перфторированными эфирами как перспективная основа покрытий для работы в агрессивных средах //Полимерные композиционные материалы и покрытия: Материалы 3-ей Международной научно-технической конференции (Ярославль, 20 – 22 мая 2008 г.), - Ярославль: Изд-во ЯГТУ. 2008. –С.442-445.

5. Щадилова Е.Е., Возняковский А.П., Плашкин В.С. Пленкообразующие сополимеры этилена с перфторированными эфирами. Структура. Свойства. //Тези доповідей 6-ой Відкритої української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук. 30 вересня – 3 жовтня 2008. –Київ, Україна. –С.127

6. Schadilova E.E., Rodin V.M., Voznyakovsky A.P., Ramsh A.S. Modification of Material for Dielectric Coating with Detonation Nanodiamonds //Absr. of 3rd International Symposium Detonation Nanodiamond: Technology, Properties and Applications, July 1 – 4, 2008. St. Petersburg. Russia P.43

7. Родин В.М., Емельянов Г.А., Щадилова Е.Е., Юдин В.Е. Напомодификаторы полимерных материалов на основе наночастиц железа с полифторированными оболочками // Тезисы устных и стендовых докладов V Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры-2010”. Москва 21– 25 июня 2010г. Москва.

8. Емельянов Г.А., Родин В.М., Щадилова Е.Е., Найден С.В., Бережковская О.М., Блинов Д.П. Синтез и исследование каталитического комплекса сульфотриоксидирования



гексафторпропилена на базе трифторида бора // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. Вып. 12. стр. 2075-2077

9. Емельянов Г.А., Полянский В.И., Костычева Д.М., Осетрова Л.В., Родин В.М., Щадилова Е.Е. Экспериментальное изучение ^{19}F - ^{19}F и ^{13}C - ^{19}F спин-спинового взаимодействия в молекулах фторангидридов дифтор(фторсульфонил)- и дифтор(фторсульфат)уксусных кислот // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 3. стр. 445-450

10. Емельянов Г.А., Найден С.В., Родин В.М., Костычева Д.М., Щадилова Е.Е., Пурцеладзе В.И., Полянский В.И. Пат. 2430914 РФ С1. МПК С07С305/26. Перфтор[(2-фторсульфат)этиллалиловый] эфир – № 113822/04; Заявл. 09.04.10; Оpubл. 10.10.11.

11. 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; Оpubл. 27.10.11.

12. Емельянов Г.А., Пурцеладзе В.И., Щадилова Е.Е., Родин В.М., Костычева Д.М., Чернявский Г.Г. Пат.2443719РФ С1. МПК С08F214/00.Низкомолекулярные тройные сополимеры этилена, перфторированного олефина и перфтораллилфторсульфата в качестве третьего мономера– № 133264/04; Заявл. 10.08.2010; Оpubл.27.02.2012.

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60x90¹/₁₆
Объем 1,0 печ.л. Тираж 70 экз. Зак. № 92

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Типография издательства СПбГИ (ТУ), тел. 49-49-365

