

На правах рукописи



ТАРАСОВ АНДРЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРПОЛИМЕРА (СОПОЛИМЕРА
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ВИНИЛИДЕНФТОРИДА) С
ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (Ta, Nb, Ti, W, Mo, Re).**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук.

Москва – 2010



Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
и на кафедре химической технологии и новых материалов
химического факультета
Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Алиханян Андрей Сосович

кандидат химических наук,
Архангельский Игорь Валентинович

Официальные оппоненты: член-корр. РАН,
доктор химических наук, профессор
Ярославцев Андрей Борисович

доктор химических наук, профессор
Чилингаров Норберт Суренович

Ведущая организация: Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится «23» ноября 2010г. в 11⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 19991, ГСП-1,
г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу г.
Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.igic-ras.ru.

Автореферат разослан: «22» октября 2010г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Кандидат химических наук, доцент



Л.И. Очертянова



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – базовый полимер класса фторполимеров – обладает рядом уникальных свойств. Однако, многие достоинства ПТФЭ оказываются в некоторых случаях его недостатками. Например, полная нерастворимость ПТФЭ во всех известных растворителях затрудняет технологию нанесения фторполимерных покрытий, а низкая теплопроводность ограничивает использование полимера как антифрикционного материала. Фторполимер с торговым названием Ф42, представляющий собой сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида, является удачной альтернативой при замене ПТФЭ.

Экстремальные условия эксплуатации предъявляют повышенные требования к качеству адгезии и инертности фторполимера к металлическим поверхностям, так как химическая активность новых фторполимеров может быть несколько выше, чем у ПТФЭ. Эти требования привели к постановке данной работы по исследованию термодинамики, кинетики и механизма взаимодействия фторполимера Ф42 и его углеродного композита¹ с рядом d-переходных металлов (Ti, Ta, Nb, W, Mo, Re). Результаты, полученные в такого рода исследованиях, позволяют в дальнейшем оптимизировать условия нанесения фторполимерных и углерод–фторполимерных покрытий, определить температурный диапазон их эксплуатации и, что весьма важно, очертить круг металлов и металлических сплавов с фторполимерными покрытиями, пригодных к безопасной эксплуатации с экологической и биологической точек зрения.

Система d-переходный металл – фторполимер интересна и с чисто научной точки зрения, так как она может рассматриваться как модельная система для изучения кинетики гетерогенных реакций. Одним из основных

¹ Под композитом рассматривается механическая смесь компонентов.



продуктов взаимодействия металла с фторполимером является его летучий высший фторид, который, во-первых, легко идентифицируется, например, масс-спектрометрически и, во-вторых, не накапливается в конденсированной фазе, что не осложняет интерпретацию данных кинетических исследований и поиск общих закономерностей протекания гетерогенных процессов.

Цель работы – исследование кинетики и термодинамики, поиск общих закономерностей взаимодействия сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида (фторопласт Ф42) и углеродного композита на его основе с некоторыми многовалентными переходными металлами. Химические свойства и значения энергий связей C-F, C-H, C-C в сополимере во многом зависят от соотношения и последовательности мономерных звеньев в макромолекуле. В связи с этим в задачу данной работы входило определение строения и основных физико-химических характеристик промышленного сополимера Ф42.

Научная новизна работы: В настоящей работе впервые проведено исследование процесса взаимодействия металлов Ta, Nb, Ti, W, Mo и Re с сополимером тетрафторэтилена и винилиденфторида (ТФЭ-ВДФ) (Ф42). Установлен комплексный характер протекания процесса в целом и выявлены лимитирующие стадии. Определены кинетические параметры для реакций сополимера с Ta, W и $WO_{3-\delta}$. Предложен термодинамический подход к оценке возможности взаимодействия металлов с фторполимерами. Впервые данные системы детально изучены методами масс-спектрометрии (МС), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Установлен состав продуктов взаимодействия фторполимера Ф42 с металлами и предложен возможный механизм процесса. Продемонстрировано «изолирующее» действие углеродного



наполнителя в системе Та–фторполимер Ф42. Показано, что незначительная добавка графита в систему М–Ф42 существенно повышает температуру начала взаимодействия металла с фторполимером.

Практическая значимость работы: Термодинамические и кинетические исследования взаимодействия металлов с фторполимерами позволят оптимизировать технологию нанесения и эксплуатацию фторполимерных покрытий. Внедрение углеродного наполнителя в полимерную матрицу существенно расширяет температурный интервал использования изделий при сохранении удовлетворительных адгезионных, электропроводящих и коррозионных характеристик.

Положения, выносимые на защиту:

*Результаты калориметрических и масс-спектральных исследований систем Ф42 –М, где М = Та, Nb, W, Мо, Ti, Re, WO_{3-δ}.

*Определение состава и строения сополимера Ф42.

*Идентификация твердофазных и летучих продуктов взаимодействия фторполимера Ф42 с переходными металлами.

*Сравнительные результаты по кинетике реакций Та, W и WO_{3-δ} с сополимером Ф42.

*Результаты калориметрических и масс-спектральных исследований системы Та–Ф42–С_(графит).

Методы исследования: При выполнении работы использованы: масс-спектрометрия (МС), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрия (ТГ), ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальной работы по ДСК, ТГ, МС и ЯМР. Осуществлена обработка и анализ полученных кинетических, термодинамических и ЯМР данных.



Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XXI Международной конференции по химической термодинамике (г. Тсукуба, Япония, 2010), XVII Международной конференции по химической термодинамике (г. Казань, 2009), XX Объединенной европейской конференции по термодинамике (г. Копенгаген, Дания, 2009), VI Симпозиуме "ЯМР в гетерогенных Системах" (г. Санкт-Петербург, 2009).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 9 печатных работах, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных перечнем ВАК и 7 тезисов докладов на международных и Российских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Общий объем диссертации 120 страниц, включая 62 рисунка, 20 таблиц и список литературы из 122 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение: обоснована актуальность темы исследования, изложены цели диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора в исследования.

Обзор литературы (глава 1): рассмотрены различные представители класса фторполимеров, приведены сравнительные сведения об их термической устойчивости. Особое внимание уделено свойствам сополимера Ф42. В обзоре проведен критический анализ литературных данных о взаимодействии фторполимеров с металлами. Реакции металлов с фторполимерами изучались на протяжении почти 30 лет, тем не менее, доступная информация отрывочна и неоднозначна, хотя охватывает достаточно, по человеческим меркам, длительный временной период. Показано что, несмотря на очевидные достоинства известных



исследований, они носят только качественный характер: в работах не рассматриваются процессы, происходящие с полимерной матрицей, состав и строение легколетучих продуктов ее разрушения, механизмы, термодинамические и кинетические характеристики реакций взаимодействия металлов с фторполимером.

Значительная часть обзора посвящена базовым принципам и особенностям физико-химических методов, использующихся для изучения кинетики гетерогенных реакций. Проанализированы подходы по математической обработке данных кинетических экспериментов в изотермических и политермических условиях, а также достоверность и применимость результатов проведенных расчетов. Рассмотрены физико-геометрические модели гетерогенных процессов. На основании анализа данных обзора литературы сделаны заключения и выводы по постановке задач исследования и проведению эксперимента.

Экспериментальная часть (глава 2): подробно описаны оригинальные методики приготовления образцов металл–полимерных и металл–углерод–полимерных композитов для проведения масс-спектральных, ДСК и ЯМР исследований². Анализ продуктов, выделяющихся в газовую фазу при нагревании образца чистого сополимера Ф42 и металл–полимерных композитов, проводили на хромато-масс-спектрометре Trace DSQ II (Thermo Electron Corp.) Регистрацию кинетических кривых образования летучих фторидов металлов в изотермических условиях выполняли на масс-спектрометре MS-1301 с однородным секторным магнитным полем с углом отклонения ионов 90°. Калориметрические и термогравиметрические измерения осуществляли на синхронном термоанализаторе STA 449C Jupiter и калориметре DSC 204

² Автор благодарит к.х.н. Киракосян Г.А. (ИОНХ РАН) за помощь в проведении резонансных исследований, отнесении и интерпретации ЯМР спектров и к.х.н. Стеблевского А.В. (ИОНХ РАН) за выполнение элементного анализа.



Phoenix фирмы Netzsch. Обработку кинетических данных, полученных в динамических и изотермических экспериментах, проводили, используя приложения программного пакета фирмы Netzsch. Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{13}C записывали на спектрометрах Bruker AVANCE-300 и Bruker AVANCE-600 с применением широкополосного подавления протонов $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$.

Результаты и их обсуждение (глава 3): описаны оригинальные результаты ДСК, ТГ, МС и ЯМР исследований фторполимера Ф42 и систем М-Ф42, где М = Та, Nb, W, Мо, Ti, Re, $\text{WO}_{3-\delta}$.

3. 1. Определение строения и некоторые физико-химические характеристики фторполимера Ф42.

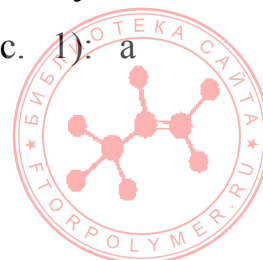
При нагревании образца полимера до 500К в газовую фазу выделяются диоксид серы, триацетин, бензофенон и эфиры фталиевой кислоты, общее количество которых, согласно результатам термогравиметрического анализа, не превышает 1 мас. % от всей массы образца.

Цепочки сополимера ВДФ–ТФЭ построены из метиленовых CH_2 - и дифторметиленовых CF_2 звеньев, которые обозначены как 0 и 2 по числу связанных с ними атомов фтора. Таким образом, цепи, образуемые при сополимеризации ВДФ и ТФЭ, могут быть представлены в виде комбинации 02, 20 и 22 блоков. На рис. 1 изображен общий вид спектра ЯМР ^{19}F фторполимера Ф42 в ацетоне- d_6 .

Спектр ЯМР ^{19}F исходного Ф42 в ацетоне- d_6 содержит 26 сигналов от последовательностей, состоящих из 7 углеродных атомов, образующих три основные группы сигналов от последовательностей (триад) –020–(а), –022–(b) и –222–(с). Состав сополимера рассчитывали по интегральным интенсивностям по формуле:

$$\omega_v (\text{мол. \%}) = 200 \cdot (2a + b + d + e + f) / (4a + 3b + 2c + d + e + f) \quad (1),$$

где ω_v – мольная доля винилиденфторида; буквы (a–f) соответствуют интегральным интенсивностям групп сигналов в спектре (рис. 1). а



именно, $a = 020$, $b = 022 + 220$, $c = 222$, $d = 00202 + 20200$, $e = 00222 + 22200$ и $f = 00220 + 02200$.

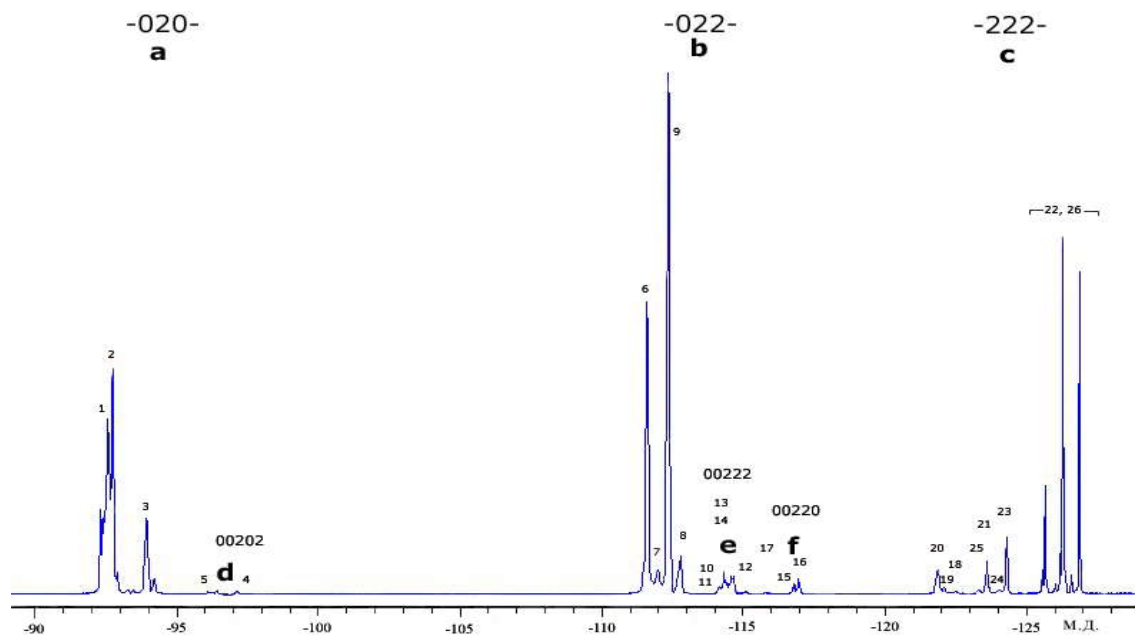


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{19}F с подавлением спин-спинового взаимодействия F–H.

Найденное таким образом содержание ВДФ составляет (70.8 ± 0.5) мол. %. По нашим оценкам сополимер этого состава содержит 43% фрагментов ВДФ–ВДФ (2020), 3.6% фрагментов ТФЭ–ТФЭ (2222) и 54% фрагментов ВДФ–ТФЭ (2022). Из этих данных определено элементное содержание фтора, водорода и углерода в полимере: С – 33.5 мас. %, Н – 2.3 мас. %, F – 64 мас. %. Учитывая, что фторполимер должен быть насыщенным фторуглеводородом и удовлетворять соотношению $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}$, брутто-формулу полимера Ф42 можно записать в виде $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{F}_{43}$.

Соотношение и последовательность мономерных звеньев связаны с такими характеристиками полимера, как плотность и степень кристалличности. Для исходного полимера, содержащего 71 мол. % винилиденфторида, степень кристалличности составляет 21%, что согласуется с литературными данными. На величину степени кристалличности влияет и способ обработки полимера. Так,



кристалличность образцов сополимера увеличивается с ростом температуры прессования. На представленных ниже ДСК кривых и рентгенограммах (рис. 2, 3), это выражается в усилении интенсивности смешанного 200, 001 сигнала на рентгенограмме, расширении температурного диапазона плавления полимера и в больших значениях энтальпии плавления.

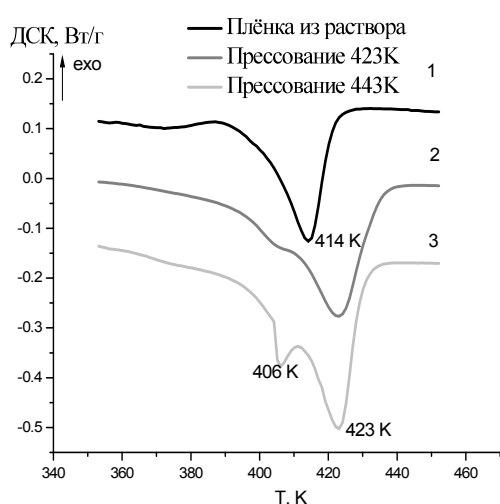


Рис. 2. ДСК кривые различных образцов полимера.

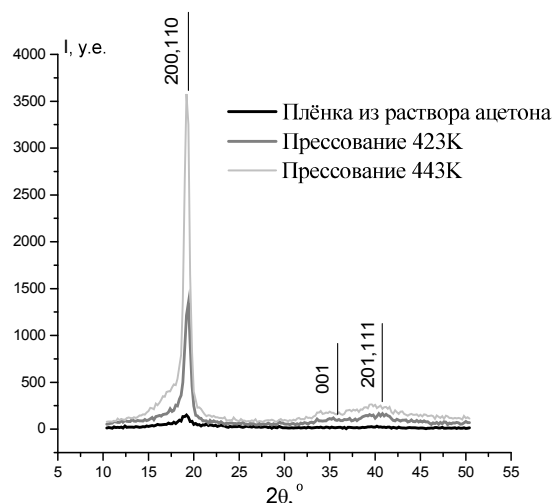


Рис. 3. Сравнение рентгенограмм для разных образцов полимера.

3.2. Термодинамические исследования.

С точки зрения термодинамики, взаимодействие металла с фторполимером с образованием фторида металла возможно, если средняя энергия связи М–F в высшем фториде превышает среднюю энергию связи С–F во фторуглеводороде. Средние значения энергии связи металл–фтор во фторидах и углерод–фтор во фторполимере приведены в табл. 1. **Безусловным критерием возможности самопроизвольного протекания реакции является величина энергии Гиббса.** Однако, из-за относительно низких температур, при оценке значений $\Delta_r G_T^o$, можно пренебречь энтропийным вкладом.

ДСК эксперименты показали, что при нагревании металл-полимерных композитов до 673К происходит взаимодействие



фторполимера с металлом. Результаты этих исследований представлены на рис. 4. Для систем с Ta и Nb на ДСК кривых наблюдаются экзоэффекты, а для систем с W и Mo - эндоэффекты. При взаимодействии зафиксирована резкая потеря массы образцов примерно от 5 мас. % до 25 мас. %.

Таблица. 1

Значения средних энергий связи металл-фтор

Связь	Средняя энергия связи $\Delta_D H^0_{298}$, кДж/моль
C-F	507.0±22.1
Ta-F	592.6±6.7
Ti-F	585.2±4.7
Nb-F	572.1±0.3
W-F	508.7±0.4
Mo-F	448.1±0.8
Re-F	434.0±14.0

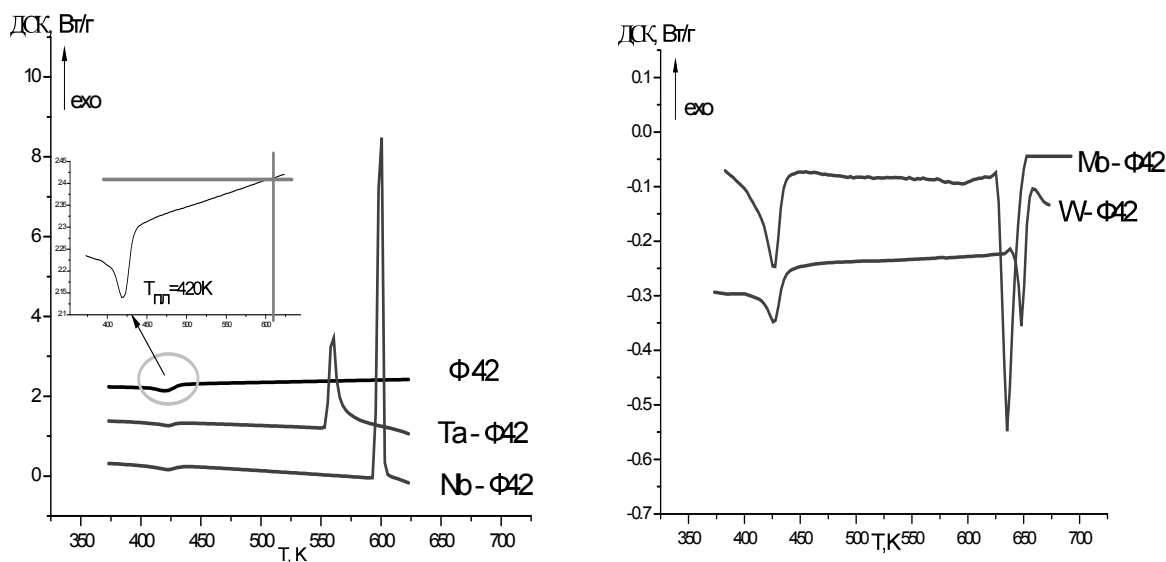


Рис. 4. ДСК кривые для систем М–Ф42 и сополимера Ф42, снятые в атмосфере Ar при скорости нагрева 10 °/мин.

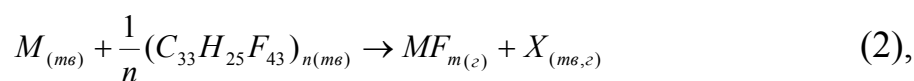
Для сравнения на этом же рисунке приведена ДСК кривая чистого фторполимера Ф42, на которой вплоть до температуры 680K наблюдается



только один эндоэффект ($T = 408K$), соответствующий конгруэнтному плавлению полимера.

Согласно результатам масс-спектрального исследования, продуктами взаимодействия фторполимера с переходными металлами являются их высшие фториды TaF_5 , NbF_5 , WF_6 , MoF_6 , а в случае молибдена и вольфрама еще и молекулы оксофторидов WOF_4 , $MoOF_4$. В масс-спектре газовой фазы над системами $Ti-F42$ и $Re-F42$ сигналов, соответствующих образованию фторидов титана и рения, не зафиксировано. Кроме того, в случае системы $Re-F42$ калориметрические эксперименты показали отсутствие тепловых эффектов.

Экзоэффекты на ДСК кривых для систем $M-F42$, где $M = Ta, Nb, Ti$ легко объясняются тем, что средняя энтальпия связи $M-F$ в высших фторидах этих металлов значительно больше, чем средняя энтальпия связи $C-F$ во фторидах любых углеводородов. Такое соотношение энтальпий обязательно приводит к экзотермическому эффекту взаимодействия фторполимера с металлами. Эндоэффекты на ДСК кривых для систем $W-F42$ и $Mo-F42$, как показали наши исследования, связаны с наложением на экзоэффект фторирования эндоэффекта гидролиза образовавшихся фторидов металлов за счет воды, содержащейся в полимере, количество которой, согласно данным ЯМР, не превышает ~ 0.4 мол. %. Из-за более эффективного взаимодействия Nb и Ta с фторполимером, гидролиз фторидов практически не влияет на суммарный тепловой эффект реакции фторирования этих металлов фторполимером. В общем виде реакция взаимодействия фторполимера с металлом может быть записана следующим образом:



где X – продукт или продукты дефторирования фторполимера.

Простая термодинамическая оценка, выполненная по известным



стандартным энтальпиям образования участников реакций, показала, что в результате взаимодействия разных металлов с фторполимером образуется один и тот же продукт дефторирования X – алифатический полиен. Это предположение удалось подтвердить комплексным ЯМР ^{19}F , ^{13}C , ^1H исследованием специально приготовленных образцов твердого и летучих продуктов дефторирования.

3.3. ЯМР исследования продуктов дефторирования

Образцы для ЯМР исследования готовили растворением нелетучего остатка реакции дефторирования в дейтерированом ацетоне. Летучие продукты взаимодействия металла с фторполимером улавливали охлажденным ацетонитрилом на специально сконструированной установке.

Спектры ЯМР ^{19}F этих растворов содержат, помимо сигналов 020, 022 и 222 триад, новые сигналы в диапазоне $-100 \div -110$ м.д. и в области -120 м.д., обусловленные возникновением непередельных связей в полимерной цепи в результате образования фторидов металлов, и слабые мультиплетные сигналы в слабом и сильном поле, свидетельствующие об образовании олигомеров (по-видимому, содержащих сопряженные двойные связи и концевые группы CF_3 и CF_2H). В спектрах ЯМР ^{13}C появляются сигналы, отвечающие образованию связей $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (~ 209 м.д.) и $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ (~ 68 и ~ 55 м.д.). В отличие от реакций с металлами, деструкция полимерных цепей при пиролизе проходит в гораздо большей степени. Стоит подчеркнуть, что взаимодействие с металлом также приводит к значительному уменьшению интенсивности сигналов 020 триады, в то время как соотношение интенсивностей 022 : 222– остается практически неизменным (рис. 5) **Этот результат позволяет сделать вывод, что CF_2 группы, окруженные CH_2 группами, наиболее склонны к реакции с металлами.** Формально можно считать, что реакция Ф42 с металлами



сопровождается уменьшением содержания ВДФ звеньев в полимере.

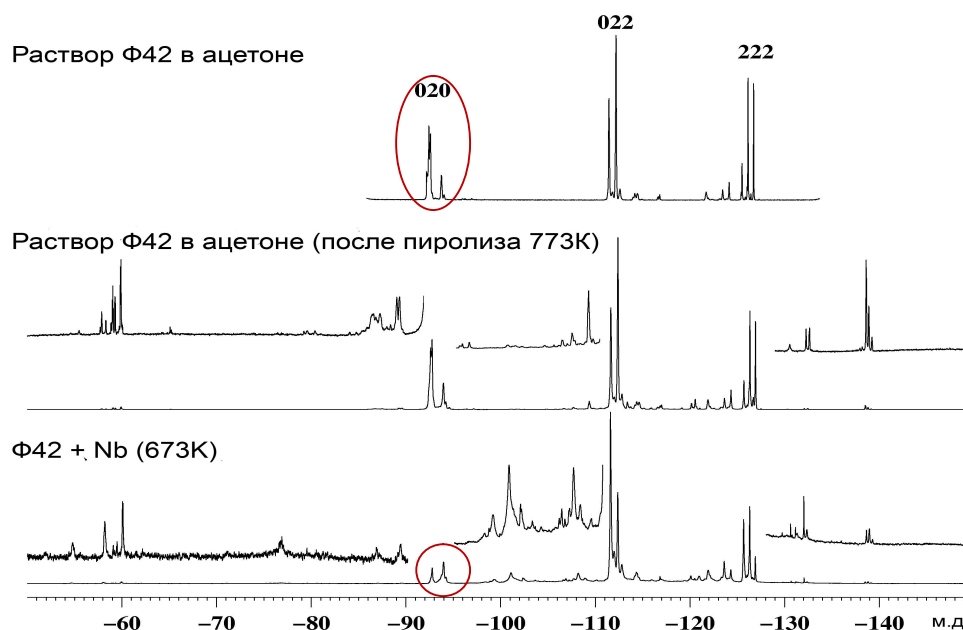


Рис. 5. Спектры ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ изученных растворов в ацетоне- d_6 .

3.4. Кинетика взаимодействия фторполимера Ф42 с переходными металлами.

Исследования кинетики взаимодействия фторполимера Ф42 с вольфрамом, танталом и частично окисленным вольфрамом ($\text{WO}_{3-\delta}$) методами МС, ТГ, ДСК показали, что эти процессы описываются автокаталитическим уравнением Праута-Томпкинса n -го порядка:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{E}{RT} + n \cdot \ln(1 - \alpha) + a \cdot \ln \alpha \quad (3),$$

где n – порядок по реагенту, a – порядок по продукту, A – предэкспоненциальный множитель, E/R – температурный коэффициент скорости реакции.

На рис. 6 приведены оригинальные кинетические кривые для реакций образования WF_6 и TaF_5 , а на рис. 7, 8 – ТГ кривые, описывающие взаимодействие в системах W–Ф42 и Ta–Ф42.



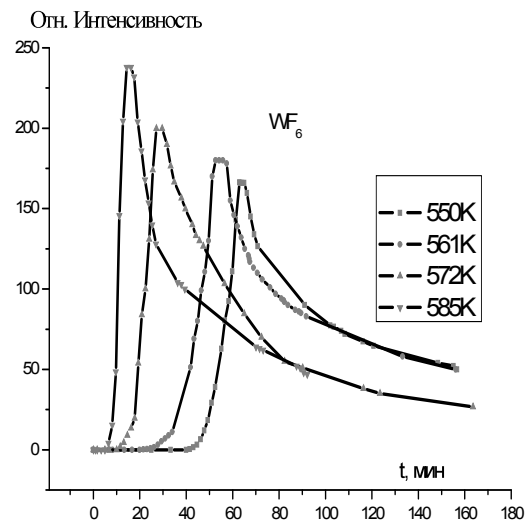
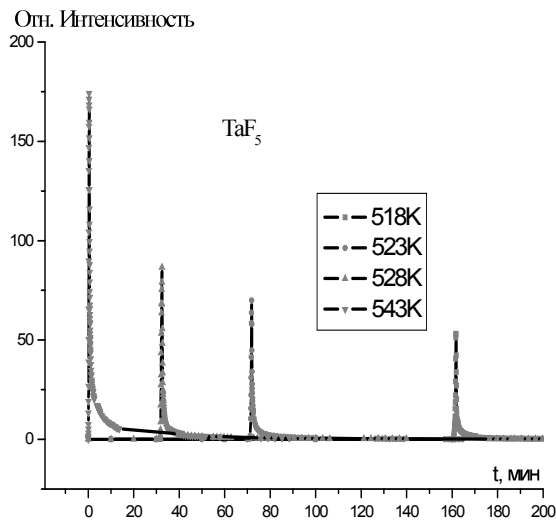


Рис. 6. Зависимость скорости образования TaF_5 и WF_6 от времени в системах Та-Ф42, W-Ф42, соответственно, при разных изотермических условиях.

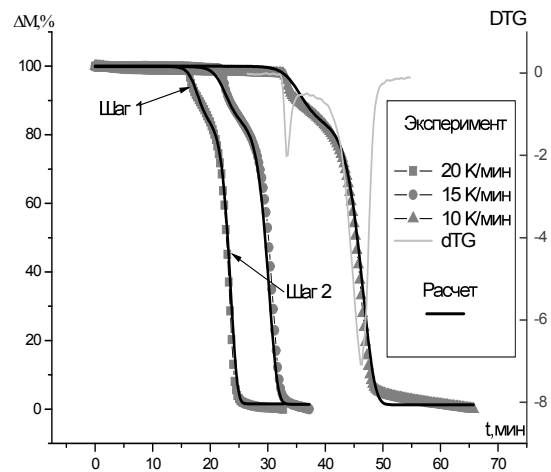
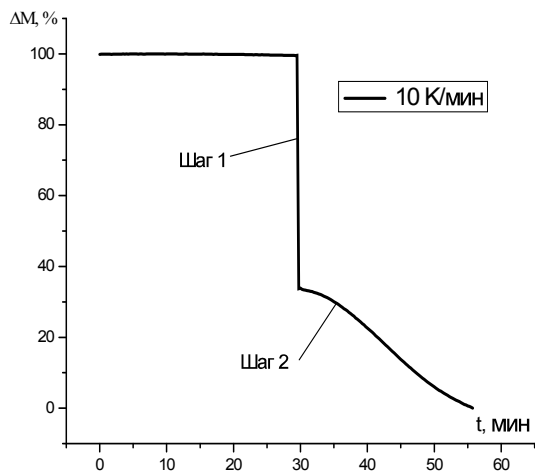


Рис. 7. Экспериментальная ТГ кривая системы Та-Ф42.

Рис. 8. Экспериментальные и расчетные (при решении прямой кинетической задачи) ТГ кривые системы W-Ф42.

Анализ всего объема экспериментальных данных показывает, что взаимодействие фторполимера Ф42 с переходными металлами (Ta, Nb, W, Mo, $WO_{3-\delta}$) является многостадийным процессом, который протекает по автокаталитическому механизму и характеризуется существенной зависимостью периода индукции от температуры и большими



значениями энергии активации для всей кинетической области превращений. Вид МС и ТГ кинетических кривых свидетельствует о практически мгновенном образовании продуктов реакции. В табл. 2 и 3 приведены значения Аррениусовских параметров для трех изученных систем М-Ф42, где М – WO_{3-δ}, Та, W.

Таблица 2.

Кинетические параметры реакций в системах WO_{3-δ}-Ф42, W-Ф42 и Та-Ф42.

Система	lnA	n	a	E/R *10 ³ , K	
				МС	ДСК/ТГ
WO _{3-δ} -Ф42	9.1	1.2	0.7	16.0±3.0	
W-Ф42	5.2	1.6	0.8	10.0±2.5	7.0±3.0
Та-Ф42	4.6	6.5	1	5.7±1.3	

Соответствие температурных коэффициентов реакции Ф42 с W по данным разных методов исследования, в изотермических (МС) и неизотермических (ДСК/ТГ) условиях, даёт все основания считать, что стадия образования фторида металла является лимитирующей на протяжении всего времени процесса взаимодействия.

3.5. Взаимодействие фторполимера Ф42 с Ti.

Реакция Ф42 с титаном протекает несколько иначе. С одной стороны, средняя энергия связи Ti-F (585 кДж/моль) в тетрафториде титана значительно больше, чем средняя энергия C-F (507кДж/моль), однако в масс-спектре газовой фазы над системой Ti-Ф42 сигналов, относящихся к молекуле летучего тетрафторида, не зафиксировано.

На рис. 9 представлены термоаналитические кривые для систем Ti-Ф42 и Ф42. Профиль кривой 1 заметно отличается от термограмм систем Та (Nb, W)-фторполимер не только отсутствием ярко выраженного



экзоэффекта, который наблюдается при образовании летучих фторидов соответствующих металлов, но и близостью температур начала экзо- и эндоэффектов. Подобный вид кривой 1, вероятнее всего, связан с образованием нелетучего фторида титана, накопление которого в системе уменьшает эффективность взаимодействия металла и фторполимера.

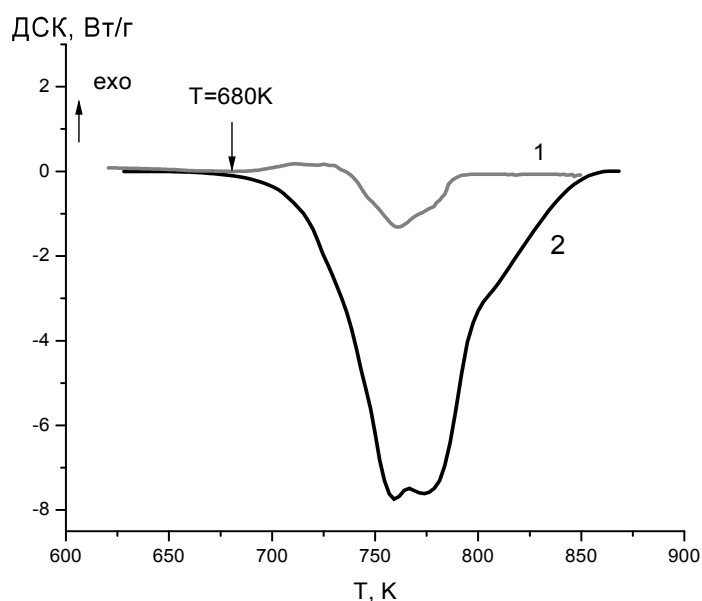


Рис. 9. ДСК кривые для систем: 1) Ti-Ф42, 2) Ф42.

Наличие фторида титана в системе металл–фторполимер подтверждается результатами элементного лазерного масс-спектрального анализа. Термодинамический анализ величин энергий последовательного отрыва атомов фтора в молекулах фторидов титана и средней энергии связи C–F в молекулах фторуглеродов показывает, что только энергия отрыва атома фтора в молекуле TiF_3 значительно превышает энергию связи C–F в молекулах фторида углерода, поэтому при взаимодействии фторполимеров с металлическим титаном должен образовываться главным образом труднолетучий трифторид титана.

Появление непередельных связей в макромолекулах фторполимеров приводит к уменьшению энергии связей C–F, что объясняет



автокаталитический характер их взаимодействия с металлами. Это явление интересно как с научной, так и с практической точки зрения, так как накладывает жесткие требования на конструкционные материалы, работающие в экстремальных условиях и защищенные фторполимерными покрытиями. Они не должны содержать в качестве примеси металлы, энергия связи которых с фтором больше энергии связи C–F во фторполимере. В противном случае может возникнуть ситуация, когда из-за образования ненасыщенных связей ранее инертная фторполимерная матрица станет химически активной по отношению к конструкционному материалу.

В качестве иллюстрации в диссертационной работе приведены результаты исследования фторполимера Ф42 с титановым сплавом, содержащим 0.4 мас. % Ta, показывающие значительное увеличение химической активности фторполимера по отношению к титану. «Катализатором» столь активного взаимодействия сплава титана с фторполимером является незначительная примесь тантала, которая на начальном этапе взаимодействия инициирует образование ненасыщенных связей во фторполимерной матрице.

В заключительной части работы описано влияние добавки графитового наполнителя на термофизические свойства системы Ta–Ф42. Графит рассматривается как инертный наполнитель, который в изученном температурном диапазоне не вступает в химическое взаимодействие ни с танталом, ни с фторполимером, что подтверждают термоаналитические исследования системы графит–фторполимер.

На рис. 11 изображена зависимость скорости образования TaF_5 от времени для систем Ta–Ф42 и Ta–Ф42–С. Присутствие в системе 26 мас. % графита ($T=543K$) приводит к увеличению периода индукции от нескольких секунд до двух часов. При увеличении содержания углерода



ДСК эксперименты (рис. 10) наглядно демонстрируют смещение температуры взаимодействия в более высокую область. В данном случае углерод играет роль некоторого ингибитора, снижающего «активность» участников реакции.

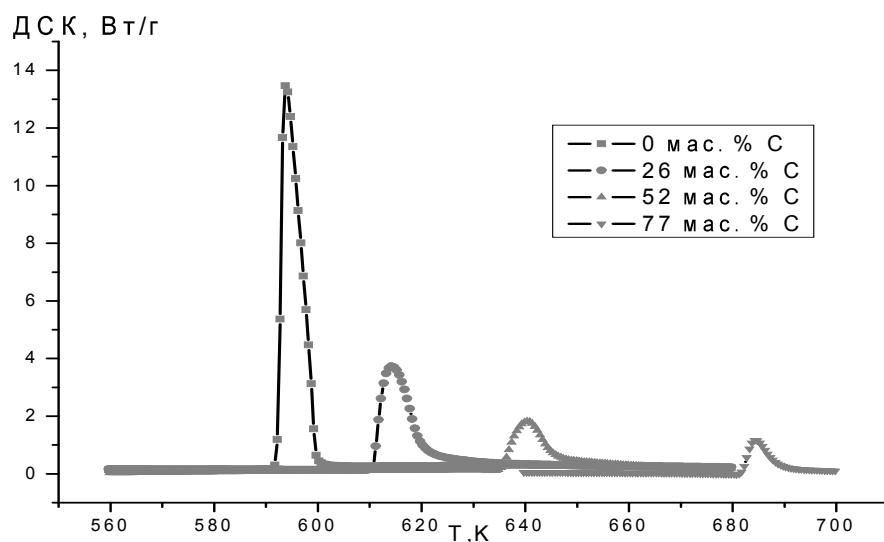


Рис. 10. Кривые ДСК при 10К/мин для разных составов. Мольное соотношение углерод : тантал 0, 11, 29, 68, 90.

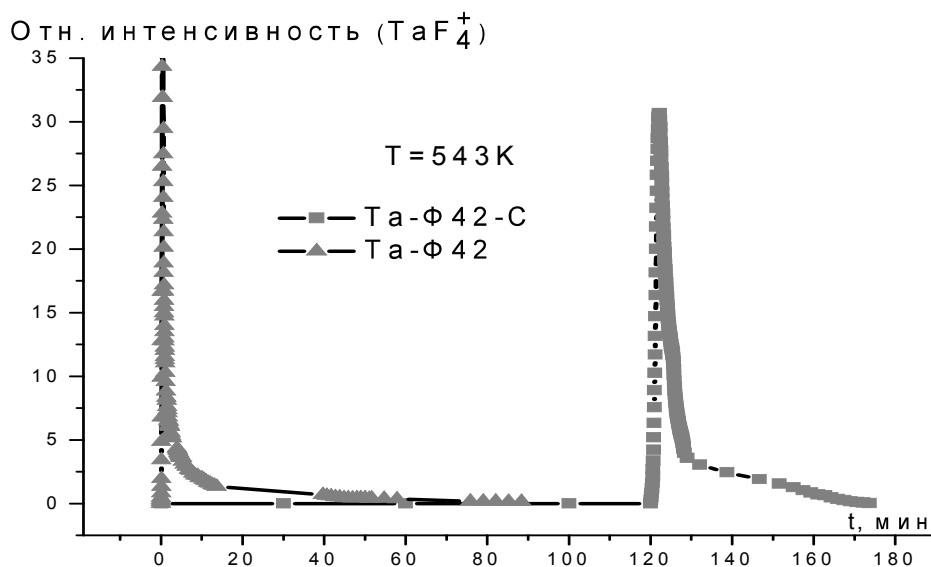


Рис. 11. Зависимость скорости образования TaF₅ в системе Та-Ф42 и Та-Ф42-С (26 мас. % С) при температуре 543К.



Речь, конечно, идёт не о термодинамической, а о так называемой «реакционной активности», которая понижается, вероятно, как за счёт сорбции полимера в порах графита, так и за счёт изменения теплопроводящих свойств образца. Таким образом, добавление углеродного наполнителя к полимерной матрице позволяет значительно расширить температурный интервал эксплуатации фторполимерных покрытий металлических поверхностей при сохранении удовлетворительных адгезионных, электропроводящих и коррозионных характеристик.

В итоге, взаимодействие исследованных переходных металлов с Ф42 может быть описано общей схемой. При температурах заметно ниже температуры пиролиза фторполимера, металл реагирует с атомами фтора CF_2 групп, окруженных CH_2 группами в цепи сополимера, т.е. CF_2 групп димерных фрагментов ВДФ-ВДФ (использованный Ф42 содержит 43 мол. % таких фрагментов). Это приводит к образованию летучих высших фторидов металлов (за исключением титана), отщеплению HF , появлению кратных (по-видимому, сопряженных) связей в цепях макромолекулы, сшивок между цепями и не сопровождается их заметным укорочением. Деструкция полимера и продукты дефторирования наблюдаются при более высоких температурах (~670К). Однако, несмотря на общую схему, имеются особенности взаимодействия каждого из металлов с Ф42, связанные с глубиной завершенности реакции.

Выводы

1. Методами масс-спектрометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, ядерного магнитного резонанса проведено комплексное исследование процесса взаимодействия сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида (Ф42) с переходными металлами (Re, W, Mo, Ta, Nb, Ti) и частично окисленным вольфрамом



WO_{3-x}. Изучено влияние инертного графитового наполнителя на кинетику и термодинамику реакции взаимодействия металлического тантала с фторполимером.

2. Методом ЯМР ¹⁹F, ¹³C, ¹H установлено строение промышленного сополимера Ф42 – порядок чередования мономерных звеньев тетрафторэтилена и винилиденфторида в полимерной макромолекуле и ее брутто состав 71 мол. % ВДФ, 29 мол. % ТФЭ. Количественно определено содержание некоторых последовательностей мономеров в сополимере.

3. Выявлено, что основными продуктами взаимодействия металлов с сополимером Ф42, за исключением титана, являются летучие высшие фториды соответствующих металлов, незначительные количества тетрафторбутена C₄H₄F₄ и гексафторэтана C₂H₆, HF и нелетучий полиеновый продукт частичного дефторирования полимерной матрицы. При взаимодействии фторполимера с частично окисленным металлическим вольфрамом и металлическим титаном образуются летучий оксофторид WOF₄ и нелетучий трифторид TiF₃, соответственно.

4. Методами ДСК, масс-спектрометрии и ЯМР ¹H установлено, что на экзотермические эффекты взаимодействия металлов с фторполимером накладываются эндотермические эффекты реакций гидролиза высших фторидов соответствующих металлов с водой, присутствующей в полимере в качестве примеси.

5. Методами ДСК, ТГ и МС показано, что реакции взаимодействия фторполимера Ф42 с переходными металлами и их оксидами являются многостадийными автокаталитическими процессами, которые характеризуются периодами индукции, сильно зависящими от температуры, высокими значениями энергии активации и описываются уравнением Праута–Томпкина n-го порядка.

6. Установлено, что данные, полученные методом ДСК и ТГ и МС,



приводят к одним и тем же значениям Аррениусовских параметров (E_a , n , A , $f(\alpha)$), которые коррелируют со значениями энергии связи во фторидах и оксофторидах металлов и фторполимере. Найденные термодинамические и кинетические параметры позволили заключить, что изученные процессы взаимодействия фторполимера с переходными металлами протекают по одинаковому механизму. Впервые установлено, что в реакциях фторирования участвуют, главным образом, атомы фтора CF_2 групп, соседствующие с метиленовыми CH_2 группами.

7. Показано влияние графитового наполнителя на кинетику взаимодействия сополимера Ф42 с металлическим танталом. Установлено, что графит выполняет функцию ингибитора реакции фторирования металла, и дано качественное объяснение этому явлению.

8. Сформулированы основные требования к металлам, используемых при создании фторполимерных покрытий с высокими адгезионными характеристиками, и определены условия безопасной экологической эксплуатации последних.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Тарасов А.В., Алиханян А.С., Архангельский И.В. Взаимодействие фторполимеров с переходными металлами // Неорганические материалы. 2009. 45. № 7. С.1-6
2. Tarasov A.V., Arkhangel'skii I.V., Alikhanyan A.S. Kinetics of Interaction of Tungsten Metal with a Fluoropolymer // Thermochemica Acta, 2009. 496. pp. 161-165
3. Архангельский И.В., Тарасов А.В., Авдеев В.В., Добровольский Ю.А. и др. Конструкционные материалы на основе модифицированных углерод-полимерных композитов для топливных элементов // Сборник тезисов докладов научно-технологических секций Международного форума по



нанотехнологиям, Москва, Россия, 3-5 декабря, 2008. С.417

4. А.В. Тарасов, А.С. Алиханян, И.В. Архангельский, Термодинамика взаимодействия переходных металлов с фторполимерами. 15-я Международная конференция, студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов-2008”, Материалы конференции, (2008) С.686

5. Алиханян А.С., Грибченкова Н.А., Малкерова И.П., Тарасов А.В. Высокотемпературная масс-спектрометрия при исследовании термодинамики оксидных систем, координационных соединений с органическими лигандами и кинетики химических реакций // Сборник трудов II Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии». Москва, Россия, 19-21 мая, 2009. С. 350-361

6. Tarasov A.V., Alikhanyan A.S., Arkhangel'skii I.V. Thermodynamics of the interaction of fluoropolymers with transition metals // 10-th Joint European Thermodynamics Conference (10 JETC). Copenhagen, Denmark, 22-24 June, 2009. Available online

7. Tarasov A.V., Alikhanyan A.S., Arkhangel'skii I.V. Thermodynamics of the interaction of fluoropolymers with transition metals // 17 International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Kazan, Russia, 29 June – 3 July, 2009. V.2. P.334

8. A.V. Tarasov, G.A. Kirakosyan, A.S. Alikhanyan, I.V. Arkhangelsky, Interaction of transition metals with poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) as probed by ^{19}F , ^{13}C , and ^1H NMR, 6-th Meeting "NMR in Heterogeneous Systems." Saint Petersburg, Russia, 29 June–3 July, 2009. P.98

9. Тарасов А.В., Киракосян Г.А., Алиханян А.С., Архангельский И.В. Превращения фторполимера Ф42 при пиролизе и взаимодействии с переходными металлами // Тезисы докладов 8-й Всероссийской конференции «Химия фтора». Черноголовка, Россия, 22-25 Ноября, 2009.



C.28

10. Tarasov A.V., Arkhangel'skii I.V., Alikhanyan A.S. Thermodynamic and kinetic aspects of the interaction of fluoropolymers with some transition metals // 21 IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (21 ICCT). Tsukuba, Japan, 1-6 August, 2010. P.311

Дополнение к списку публикаций

1. Тарасов А.В., Алиханян А.С., Киракосян Г.А., Архангельский И.В. Взаимодействие металлического титана с сополимером тетрафторэтилен + винилиденфторид // Неорганические материалы. 2010. 46. № 12. С.
2. Положительное решение по заявке на патент № 2008132988/05(041494) от 10.02.2010

