

УДК 541.64 : 542.943.5.547.398

Озони́ды перфторолефи́нов — новый класс инициаторов полимеризации

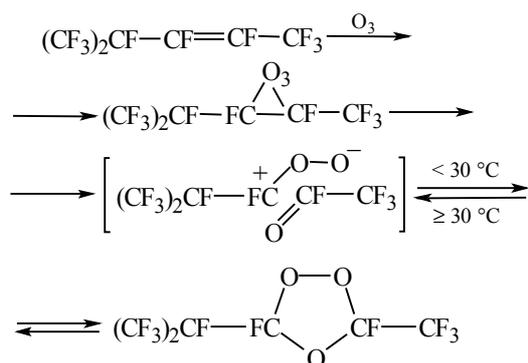
М. Р. Муйдинов

Озонированием перфторолефинов синтезированы озони́ды перфторолефинов — новый класс инициаторов полимеризации, эффективно иницирующей полимеризацию и сополимеризацию мономеров в интервале температур $-70...+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении мономера ≥ 10 кПа. Получены опытные партии полимеров и сополимеров фтормономеров и ряда акриловых мономеров, осуществлена модификация поверхностей сорбентов и изделий сложной конфигурации фторполимерами, полимеризация которых инициировалась нанесенными на поверхность озонидами перфторолефинов.

При исследовании процесса низкотемпературной пострадиационной прививки тетрафторэтилена было установлено, что при наличии растворенного в твердой матрице кислорода полимеризация существенно ускоряется [1, 2], хотя кислород является эффективным ингибитором радикальной полимеризации. Причиной этого оказался озон, который образуется при радиолитическом разложении кислорода, находящегося в реакционной системе.

Было установлено, что при реакции озона с перфторолефинами образуются озони́ды перфторолефинов, которые могут инициировать полимеризацию виниловых мономеров. Особенно эффективным оказалось их применение в процессах полимеризации и сополимеризации фтормономеров.

Реакция перфторолефинов с озоном протекает по схеме:



Фторполимеры обладают уникальными теплофизическими свойствами, исключительной инертностью к химическому воздействию, высокой термо- и морозостойкостью, отличными антифрикционными свойствами, а также способностью сохранять эти свойства в широком диапазоне температур. Вследствие этого фторполимеры находят все более широкое применение в современной промышленности и технике.

Такие методы синтеза фторсодержащих полимеров, как свободнорадикальная полимеризация фто-

ролефинов с использованием как органических, так и неорганических инициаторов полимеризации пероксидного типа и радиационная полимеризация обладают рядом существенных недостатков.

1) При использовании пероксидных инициаторов получаемые фторполимеры загрязняются продуктами распада инициатора, что ухудшает свойства фторсодержащего полимера при его переработке и эксплуатации.

2) Повышенная взрывоопасность пероксидных инициаторов, что требует проведения синтеза фторполимеров в специальных условиях.

3) Радиационный способ иницирования полимеризации фтормономеров, несмотря на такие очевидные технологические преимущества, как возможность широкого варьирования скорости иницирования, отсутствие «осколков» инициатора в макромолекуле, слабая температурная зависимость скорости иницирования и возможность организации непрерывного процесса синтеза, не нашел широкого практического применения из-за получения низкосортного, плохо перерабатываемого полимера и сложности аппаратного оформления.

4) Существующие технологии полимеризации фтормономеров требуют проведения процесса при повышенных давлениях, что также является источником опасности.

Все эти недостатки могут быть легко устранены при использовании в качестве инициаторов полимеризации озони́дов перфторолефинов. В отличие от известных инициаторов полимеризации озони́ды перфторолефинов позволяют проводить процесс в мягких условиях. Они эффективно иницируют полимеризацию и сополимеризацию фтормономеров в интервале температур $-70...+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при давлениях мономера 9,8 кПа и выше. Вследствие этого удается избежать экзотермического разложения тетрафторэтилена на углерод и тетрафторметан и чрезмерно бурного течения полимеризации.

Озони́ды перфторолефинов невзрывоопасны, надежны при хранении и транспортировке.

В отличие от известных инициаторов полимеризации фтормономеров применение озони́дов перфторолефинов позволяет:

- существенно повысить чистоту и качество получаемых фторполимеров;
- повысить взрывобезопасность процесса полимеризации;
- проводить процессы полимеризации и сополимеризации фтормономеров в более широком диапазоне температур и давлений;
- избежать процессов деструкции тетрафторэтилена;

— предварительно наносить инициатор на внутреннюю поверхность изделий сложной конфигурации и на поверхность различных дисперсных материалов;

— синтезировать высоконаполненные композиционные материалы на основе фторполимеров, а также совместимые с фторполимерами модифицированные наполнители путем нанесения озонидов на поверхность полимерных наполнителей.

Разработанные способы получения озонидов и полимеризации с их помощью просты в технологическом исполнении и могут быть осуществлены на тех же производствах, где получают фтормономеры или проводят их полимеризацию.

С использованием озонидов получены опытные партии полимеров и сополимеров фтормономеров, а также ряда акриловых мономеров, например, политетрафторэтилен, полиакрилонитрил, полиметилметакрилат, сополимеры тетрафторэтилена и гексафторпропилена, перфторметилвинилового и перфторметилпропилового эфиров [3, 4].

Разработан новый способ модификации поверхности сорбентов и изделий сложной конфигурации фторполимерами, полимеризация которых инициировалась нанесенными на поверхность озонидами перфторолефинов.

Получение фторполимерных покрытий

Одной из сфер практического использования фторполимеров является создание тонкого (10^{-9} — 10^{-6} м) полимерного покрытия для защиты поверхности приборов и реакторов, работающих в агрессивных средах, а также для предохранения биополимеров от взаимодействия с поверхностью сосудов.

Перфторполимеры обладают повышенной хемостойкостью, био- и гемосовместимостью и специфическими адсорбционными свойствами. В частности, поверхность политетрафторэтилена (ПТФЭ) — перфторполимера, использованного нами для покрытия, является антиадгезионной, т.е. плохо смачивается как полярными, так и неполярными жидкостями. Однако получение фторполимеров в виде тонких пленок известными способами технологически сложно, а зачастую практически не выполнимо. Получаемые полимеры нередко содержат кислород, обладают значительной ненасыщенностью и содержат меньшее количество фтора, чем фторполимеры, полученные обычными методами. Конечный полимерный продукт при этом загрязнен компонентами инициатора, что ухудшает свойства полимерного покрытия.

Известно, что тонкие полимерные пленки могут быть получены методом осаждения из газовой или паровой фазы при термическом разложении (пиролизе) неорганических и органических соединений [5], разложением металлоорганических соединений под действием потока электронов или излучения оптического квантового генератора [6], химическим и электролитическим осаждением, напылением в вакууме, катодным распылением [7]. Особо следует отметить способы получения пленок в тлеющем разряде [8], инициированием полимеризации в мономолекулярных слоях газообразным BF_3 или пероксидом бензоила [9].

При получении покрытий из Ф-4Д суспензию наносят на покрываемую поверхность, после чего проводят спекание при 375°C . Суспензия Ф-4Д готовится в специальном режиме полимеризации тетрафторэтилена и содержит большое количество эмульгатора и стабилизатора (до 12% (мас.)). Существенным недостатком этого способа является невозможность получения равномерных покрытий на поверхностях сложной конфигурации, а также тонких, оптически прозрачных покрытий. При толщине покрытия 10 мкм в нем возможно возникновение дефектов. Кроме того, суспензионный способ не позволяет получать химически чистые покрытия (остаются загрязнения от эмульгатора), что резко ухудшает их электроизоляционные характеристики. Методы порошкового напыления фторсодержащих полимеров из-за образования токсичных продуктов и необходимости применения специального оборудования не нашли широкого применения.

Для проведения полимеризации фтормономеров на поверхности мы использовали синтезированные нами озониды перфторолефинов [10, 11]. При инициировании полимеризации фтормономеров нанесенными на поверхность озонидами важно контролировать температуру, поддерживая ее на уровне температуры разложения конкретного озонида.

Использование озонидов перфторолефинов в качестве инициаторов полимеризации путем предварительного нанесения их на твердые поверхности из паровой фазы или жидкой фазы позволило найти новый подход к получению тонких пленок фторполимеров на этих поверхностях. Основные стадии предлагаемого способа состоят в следующем:

- а) синтез озонида (процесс инициируется озонкислородной смесью при комнатной температуре и не требует использования каких-либо других инициаторов и растворителей);
- б) нанесение озонида на поверхность (адсорбция из паровой фазы при комнатной температуре);
- в) введение фтормономера;
- г) нагревание до температуры распада озонида ($30 \pm 10^\circ\text{C}$);
- д) удаление избытка фтормономера;
- е) обработка образовавшегося на поверхности фторполимера газообразным фтором при комнатной температуре.

С помощью данного метода возможно нанесение фторполимерного покрытия непосредственно на поверхность готовых изделий. Таким способом получали тонкие фторполимерные покрытия на внутренних поверхностях стеклянных биохимических реакторов вместимостью 1, 3 и 5 л, различных емкостей для хранения донорской крови, плазмы крови и других биологически активных соединений.

В отличие от известных инициаторов полимеризации озониды перфторолефинов позволяют проводить полимеризацию фтормономеров в мягких условиях (от -70 до $+50^\circ\text{C}$ в зависимости от химического состава озонида) и при давлении мономера от 9,8 до 98 кПа и выше.

Разработанный способ, по нашим сведениям, не имеет мировых аналогов.

Следует отметить, что данным методом можно получать очень тонкие фторполимерные пленки (от 10

до 100 нм), которые обладают термической и химической стойкостью, биосовместимостью, удовлетворительной адгезией к поверхности, высокими диэлектрическими свойствами.

Озонида перфторолефинов были использованы также для модификации поверхности угольных сорбентов. В этом случае озониды предварительно наносили на поверхность либо из паровой фазы, либо погружением сорбента в жидкий озонид. После удаления избытка озонида вводили тетрафторэтилен и нагревали до температуры распада озонидов (30—40 °С). При этом происходит полимеризация тетрафторэтилена, инициируемая нанесенными на поверхность сорбента озонидами перфторолефинов.

Полученные угольные сорбенты испытывали как материал для рекуперации паров органических растворителей. Было установлено, что эффективность извлечения паров органических растворителей из влажной газовой среды у сорбента, содержащего фторполимерное покрытие, больше, чем у сорбента, не содержащего такое покрытие.

Такие модифицированные угольные сорбенты могут быть использованы в противогазах; показана перспективность их использования в противогазах во влажных условиях. Первоначальные свойства таких сорбентов сохраняются после многократной регенерации.

Таким образом, с помощью инициированной перфторозонидами полимеризации тетрафторэтилена в мягких условиях получены достаточно прочные фторполимерные покрытия на ряде твердых поверхностей. Подобная технология представляется особо перспективной при необходимости получения покрытия на поверхности уже готовых изделий (реакторов, специальных устройств сложной геометрической формы и т.д.), когда применение других способов

практически невозможно. Получаемые тонкие фторполимерные пленки позволяют надежно защитить биополимеры от прямого контакта с поверхностью, эффективно извлекать пары органических растворителей из влажной газовой среды, надежно защищают поверхность различных материалов от влияния агрессивных сред, а также придают им антифрикционные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Муйдинов М.Р. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ИПХФ РАН, 1979.
2. Муйдинов М.Р. В сб.: Тез. докл. V Всерос. конф. «Сырье и материалы для резиновой промышленности». (Москва, 2000), с. 43.
3. А. с. СССР № 249251, 1986.
4. А. с. СССР № 257095, 1986.
5. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Саломатин Б.А. Металлорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972, 479 с.
6. Вишняков Б.А., Осипов К.А. Электронно-лучевой метод получения тонких пленок из химических соединений. М.: Наука, 1970, 230 с.
7. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: Химия, 1971, 211 с.; Холланд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. М.: Госэнергоиздат, 1963, 134 с.
8. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988.
9. Якубович С.В. В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. М.-Л.: Химия, 1970, с. 114.
10. Муйдинов М.Р. В сб.: Тез. докл. II Всерос. Каргинского симп. «Химия и физика полимеров в начале XXI века», (Черноголовка, 2000), ч. 2, с. С3-37, С3-38.
11. Муйдинов М.Р. Наука — производству, 1997, № 1, с. 40.