

Разработка методов синтеза поверхностно модифицированных фторполимерсодержащих композиционных материалов

М. Р. Муйдинов

МАХМУД РАХМАТОВИЧ МУЙДИНОВ — доктор химических наук, старший научный сотрудник Института проблем химической физики РАН. Область научных интересов: радиационная химия, модифицирование поверхности твердых тел, озонирование фторорганических соединений.

142342 Черногловка, Московская область, просп. Акад. Семёнова 1, Институт проблем химической физики РАН, тел. (495)720-49-59 (доб. 2-13-85), (252) 2-19-51, E-mail papin@icp.ac.ru

Первые работы в области создания поверхностно модифицированных материалов, которые относятся к концу 30-х—началу 40-х гг. прошлого столетия [1—3], были посвящены получению привитых полимеров. В 50—60-е гг. при изучении состава и свойств функциональных групп поверхности, а также пористой структуры твердых тел было обнаружено, что модифицирование путем прививки химических соединений в принципе может быть использовано для направленного изменения физико-химических свойств поверхности, прежде всего ее гидрофильности (гидрофобности) [4, 5]. В качестве прививаемых веществ преимущественно применялись спирты и карбоновые кислоты, образующие с гидроксильными группами поверхности легко гидролизующиеся связи. Систематическое изучение процессов прививочного модифицирования проводится приблизительно с начала 60-х годов прошлого столетия [6—19]. В последние годы большое внимание уделяется изучению условий формирования привитой фазы на модифицируемой поверхности [20—29].

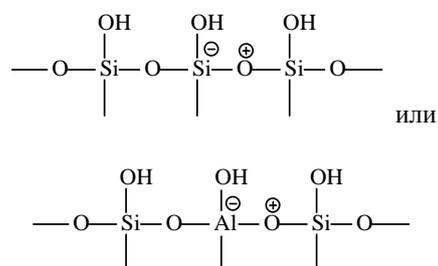
Химическое закрепление соединений на твердых носителях позволяет получать новые материалы, приобретающие ряд свойств, которых не имеют ни носитель, ни прививаемое соединение, в частности таких специфических свойств, как повышенная адгезия, теплостойкость, атмосферостойкость и др. Особый интерес представляет прививка фторсодержащих соединений, обладающих высокой термо-, тепло- и хемостойкостью.

Прививочная полимеризация тетрафторэтилена на неорганических материалах

На практике реализована радиационная полимеризация тетрафторэтилена на поверхности кремнезёмов, однако природа активных центров, которые образуются при γ -радиолизе кремнезёма и инициируют пострadiационную прививочную полимеризацию этого мономера на его поверхности, остается недостаточно выясненной, и опубликованных работ по изучению этого вопроса крайне мало [30—33].

Существует несколько точек зрения на природу активных центров, возникающих на поверхности кремне-

зёма при облучении. Согласно одним представлениям, активными центрами, инициирующими полимеризацию на поверхности кремнезёма, являются радикалы типа $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$ и $\equiv\text{Si}^\bullet$, образующиеся в результате радиолиза поверхностных гидроксильных групп [34]. Согласно другой точке зрения, на поверхности кремнезёма под действием ускоренных электронов или при γ -облучении возникают центры как радикальной, так и ионной природы [35]. Ионные центры связаны со структурными дефектами решетки или с примесными атомами (алюминий, бор, германий, щелочные металлы и др., изоморфно замещающие кремний в кремнекислородных тетраэдрах [36]), т. е. могут быть структурами вида:



Вопрос о природе и концентрации активных центров, образующихся при γ -облучении твердого вещества, был рассмотрен нами при исследовании радиационной прививочной полимеризации тетрафторэтилена на макропористом стекле [37, 47]. При этом методами ЭПР и калориметрии проводился детальный анализ элементарных стадий полимеризационного процесса — инициирования, роста и обрыва полимерных цепей.

Для определения природы активных центров вначале был исследован радиолиз макропористого стекла в отсутствие тетрафторэтилена. Облучению γ -лучами (^{60}Co) при 77 К подвергали макропористое стекло марки МПС-2000. Радиационный выход парамагнитных центров составил 4,6/100 эВ. Исследовали также радиолиз системы «МПС-2000 + тетрафторэтилен». При исследовании низкотемпературного радиолиза МПС-2000 и последующих термических и фотохимических процессов идентифицировали несколько типов активных цент-

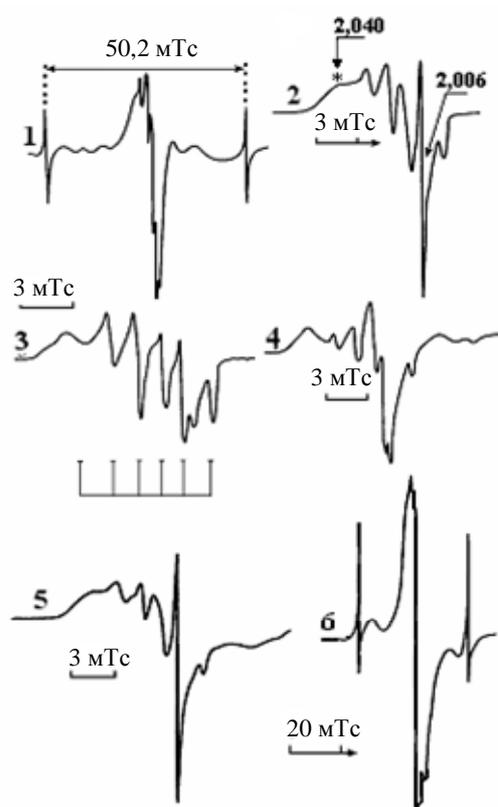


Рис. 1. Спектры ЭПР облученного и фотолизированного образцов макропористого стекла MPC-2000 и системы «MPC-2000+тетрафторэтилен»:

1 — MPC-2000 после облучения при 77 К в вакууме (доза 300 кГр); 2 — центральная часть спектра 1 (звездочкой отмечен первый компонент секстета ион-радикала $\equiv\text{Al}-\text{O}^+-\text{Si}^{\cdot}\equiv$); 3 — MPC-2000 после фотоотбеливания ($\lambda \geq 236$ нм, 77 К); 4 — MPC-2000 после фотолиза ($\lambda \geq 236$ нм, при 77 К, в вакууме); 5, 6 — MPC-2000 (0,18 г)+тетрафторэтилен (0,40 г) после облучения при 77 К (5) и после нагрева до 105 К (6). Регистрация спектров при 77 К

ров ионной и радикальной природы. Спектр ЭПР облученного образца макропористого стекла вместе с дублетом атомарного водорода ($\Delta H = 50,2$ мТс) приведен на рис. 1 (спектр 1). При большом усилении видно, что спектр состоит из шести линий сверхтонкой структуры примерно равной интенсивности с расщеплением $\Delta H = 1,2-1,4$ мТс и $g \approx 2,006$ (спектр 2). Спектр соответствует сигналу катион-радикалов $\equiv\text{Al}-\text{O}^+-\text{Si}^{\cdot}\equiv$, представляющих собой положительную дырку на атоме кислорода, соединенном с примесным атомом алюминия; тонкая структура обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с ядром алюминия (ядерный спин 5/2).

Методом оптического отбеливания (УФ-облучение радиализованных при 77 К образцов ртутной лампой высокого давления ДРШ-1000) было установлено, что более 80% активных центров γ -облученного MPC-2000 составляют катион-радикалы $\equiv\text{Al}-\text{O}^+-\text{Si}^{\cdot}\equiv$; вклад анион-радикалов $\equiv\text{Si}^{\cdot-}$ не превышает 3%. Около 15% активных

центров — частицы радикальной природы, среди которых обнаружены атомы Н (~10%), а также радикалы $\equiv\text{Si}^{\cdot}$ (~4%), $\equiv\text{SiOO}^{\cdot}$ и HO^{\cdot} . Количество радикалов определено по реакциям окисления H^{\cdot} и $\equiv\text{Si}^{\cdot}$, протекающим при разогреве на воздухе облученных образцов MPC-2000. Как видно из ЭПР спектра образца после его отбеливания (спектр 3), секстетная форма спектра, за исключением исчезновения синглета $\equiv\text{Si}^{\cdot-}$, практически не изменилась. Это можно связать с тем, что часть катион-радикальных центров $\equiv\text{Al}-\text{O}^+-\text{Si}^{\cdot}\equiv$ (~20%) имеет более глубокие ловушки и не отбеливается излучением ртутной лампы ДРШ-1000 ($\lambda \geq 236$ нм) или же расположена на глубине, куда не проникает УФ излучение.

Спектр ЭПР облученной при 77 К системы «MPC-2000+тетрафторэтилен» (спектр 5) не отличается от спектра облученного образца MPC-2000 — также преобладает сигнал катион-радикалов $\equiv\text{Al}-\text{O}^+-\text{Si}^{\cdot}\equiv$. При повышении температуры концентрация активных центров в присутствии мономера уменьшается и в области плавления тетрафторэтилена (~130 К) снижается на ~75%. Остальные активные центры исчезают при температуре выше комнатной.

При повышении температуры облученной системы «MPC-2000+тетрафторэтилен» в узком интервале температур 105—120 К (перед плавлением мономера) полученный спектр ЭПР соответствует спектру концевой фторалкильного радикала $\sim\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ (спектр 6). Наличие этого радикала свидетельствует, во-первых, о появлении растущих полимерных цепей, во-вторых, отражает радикальный механизм стадии роста цепи. Введение в облученную систему кислорода сильно подавляет процесс прививки, что может служить косвенным подтверждением радикального механизма прививочной полимеризации.

Для подтверждения природы активных центров, инициирующих прививку тетрафторэтилена, был снят ЭПР спектр УФ-облученного (при 77 К, $\lambda \geq 236$ нм) образца макропористого стекла (спектр 4), в котором заведомо генерируются только радикалы. При последующем введении мономера и длительном разогреве (300 К) фотолизированной системы «MPC-2000+тетрафторэтилен» образования полимера не наблюдалось.

Таким образом, при радикальном росте полимерных цепей инициирование радиационной постпрививочной полимеризации тетрафторэтилена на поверхности кремнезема следует связать с активными центрами ионной природы. Первой стадией процесса является захват электрона или дырки адсорбированной молекулой мономера с образованием соответствующего ион-радикала, который затем рекомбинирует с избыточным носителем противоположного заряда с передачей выделяющейся энергии рекомбинации молекулам мономера, приводящей к образованию радикалов. (К сожалению, имеющихся в настоящее время данных недостаточно для конкретизации формулы ион-радикала и схемы всего процесса.)

Ион-радикальный механизм инициирования радиационной прививочной полимеризации характерен не только для кремнезёмов, но и для других неорганических материалов, как было показано на примере систем Al_2O_3 +тетрафторэтилен, каолин+тетрафторэтилен, углеродный сорбент+тетрафторэтилен. Кинетическим методом и с помощью ЭПР-спектроскопии показано, что активные центры, возникающие при радиолизе Al_2O_3 , имеют ионную природу, обусловленную координационно ненасыщенными атомами алюминия; они стабильны при комнатной температуре и чрезвычайно эффективно инициируют прививочную полимеризацию тетрафторэтилена. Для ее осуществления требуются весьма малые дозы облучения (~0,5 кГр) — заметно меньшие, чем для системы «МПС-2000+тетрафторэтилен» (15—20 кГр), что связано с более высоким радиационно-химическим выходом активных центров (10—14 и 4—6 на 100 эВ, соответственно) и с меньшей энергией активации процесса прививочной полимеризации в этой системе.

Синтез фторполимерсодержащих композиционных материалов на основе дисперсного носителя

Нами изучалась возможность синтеза композиционных материалов с определенными свойствами на основе дисперсного носителя (кремнезема), который химически модифицировали политетрафторэтиленом. Синтез осуществляли путем радиационно-прививочной полимеризации тетрафторэтилена на подложке, при этом проводили полимеризацию с «раздельным» радиолизом (облучение подложки и последующее введение мономе-

ра в зону реакции) или с «совместным» радиолизом (облучение подложки с предварительно сорбированным мономером). Для реализации процесса с «раздельным» радиолизом использовали несколько режимов: подложку облучали при 300 К, затем вводили тетрафторэтилен и проводили полимеризацию в изотермических условиях при той же температуре (режим 1), либо после облучения подложки при 300 К намораживали мономер при 77 К и проводили полимеризацию при последующем нагревании (режим 2); либо после облучения подложки при 77 К намораживали мономер при той же температуре и проводили полимеризацию при нагревании системы (режим 3). В случае процесса с «совместным» радиолизом на подложку сначала сорбировали тетрафторэтилен при комнатной температуре, затем ее медленно охлаждали и облучали при 77 К, после этого проводили полимеризацию при нагревании (режим 4).

Структурные исследования получаемых материалов проводили с помощью метода ртутной порометрии. На рис. 2 представлены результаты для материалов, полученных на основе системы «макропористое стекло МПС-250+тетрафторэтилен» при указанных выше режимах синтеза.

При проведении процесса в режиме 1 или 2 при комнатной температуре полимеризация тетрафторэтилена протекает настолько эффективно, что мономер не успевает диффундировать внутрь пор носителя, и полимер образуется либо на внешней его поверхности, либо происходит закупорка пор в наиболее узких местах (структура А на рис. 2). При исследовании методом ртутной

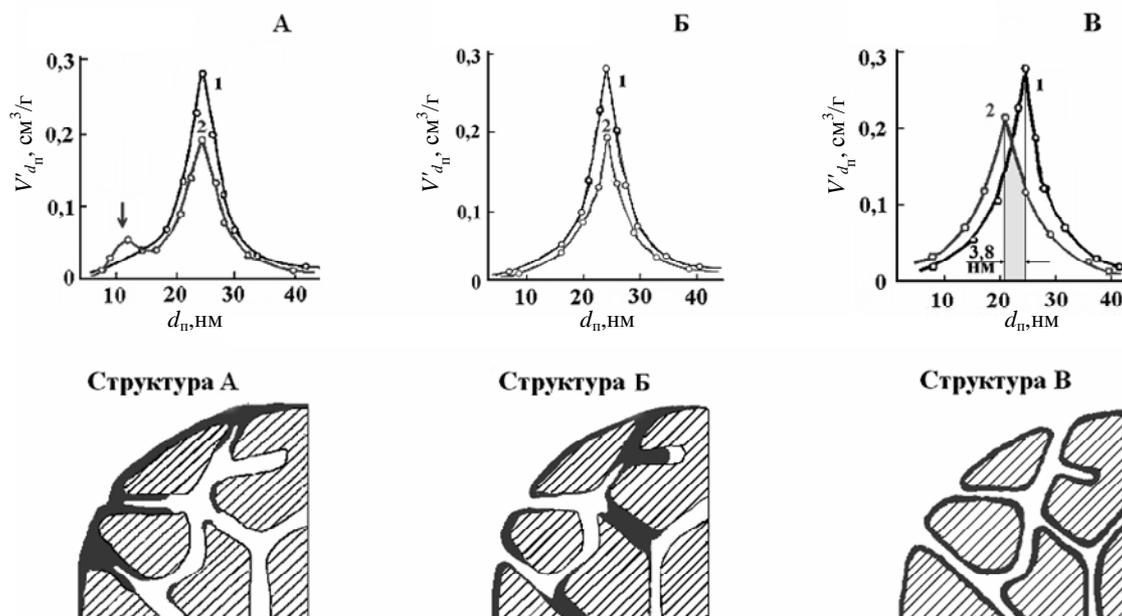


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для исходного (1) и модифицированного (2) стекла марки МПС-250 (10% политетрафторэтилена) и пористая структура полученного материала:

А, Б, В — соответственно режим 1 (или 2), 3 (без предварительной сорбции мономера) и 4 (с предварительной сорбцией мономера)

порометрии фиксируется прорыв пробок при высоких давлениях ртути, это проявляется в виде второго пика на ртутной порограмме, соответствующего порам меньшего диаметра, чем у исходного образца макропористого стекла (на рис. 2А отмечен стрелкой на кривой 2).

Если же облучение проводится при 77 К с последующим намораживанием при этой температуре дозированного количества тетрафторэтилена (режим 3), то при нагревании системы характер процесса полимеризации существенно меняется: он протекает более интенсивно и реакция идет при более низких температурах. В ходе нагревания сразу после достижения точки плавления тетрафторэтилена в калориметре наблюдается эффективное тепловыделение. В таких условиях конверсия мономера составляет 100% уже при дозе облучения 5 кГр. Отметим, что практически полная конверсия мономера в режиме 2 достигается при дозе облучения в 15 кГр. При проведении полимеризации в режиме 3 часть пор носителя целиком заполняется политетрафторэтиленом (структура Б), при этом уменьшается удельный объем пор без изменения их среднего диаметра (рис. 2Б). Таким образом, режим 3 тоже не обеспечивает в полной мере равномерного покрытия поверхности пор мономером, а как следствие — и полимером.

Материалы, полученные по режимам 1—3, могут быть использованы в качестве наполнителей для фторполимеров. Кроме того, эти сыпучие дисперсные материалы легко перерабатываются в изделия.

В случае проведения полимеризации в режиме 4 средний диаметр пор носителя равномерно уменьшается, а полученный материал сохраняет высокую пористость (рис. 2В, структура В). По данным метода ртутной порометрии толщина полимерного покрытия составляет от 1—3 до 5—10 нм.

Для получения сорбционных материалов необходимо, чтобы прививаемый фторполимер образовывал

тонкое, равномерное, однородное покрытие на поверхности пористого материала. Полимеризация с совместным радиолитом при 77 К (режим 4) позволяет получить такое покрытие.

Полимерные покрытия, формируемые на поверхности твердых неорганических материалов путем прививочной полимеризации фтормономера (тетрафторэтилена), обычно содержат концевые радикалы, которые при контакте с кислородом воздуха образуют кислородсодержащие полярные группы. Поэтому, как показали адсорбционные и хроматографические измерения, синтезированные материалы не смогут обеспечить низкий уровень неспецифической сорбции биополимеров, в частности нуклеиновых кислот, — требование, необходимое для использования этих материалов в биотехнологии и медицине. Установлено, что на материале, полученном в режиме 4, необратимая сорбция тРНК достигает 0,40 мг/г.

Материал может приобрести необходимые сорбционные свойства при дополнительном модифицировании поверхности. В связи с этим был изучен вопрос о «судьбе» концевых растущих радикалов в макромолекулах прививаемого политетрафторэтилена. На схеме, приведенной ниже, представлены возможные процессы с участием растущего радикала при модифицировании поверхности исходного материала путем прививочной полимеризации фтормономера.

Процессы 1а и 1б (растущий макрорадикал и его взаимодействие с кислородом воздуха), приведенные на схеме, обсуждались ранее. При повышении температуры концентрация растущих радикалов уменьшается, и в области плавления тетрафторэтилена (~130 К) составляет ~25%. Термообработка синтезированного сорбента при температурах выше 380 К без доступа воздуха приводит к практически полной гибели концевых радикалов (1в).

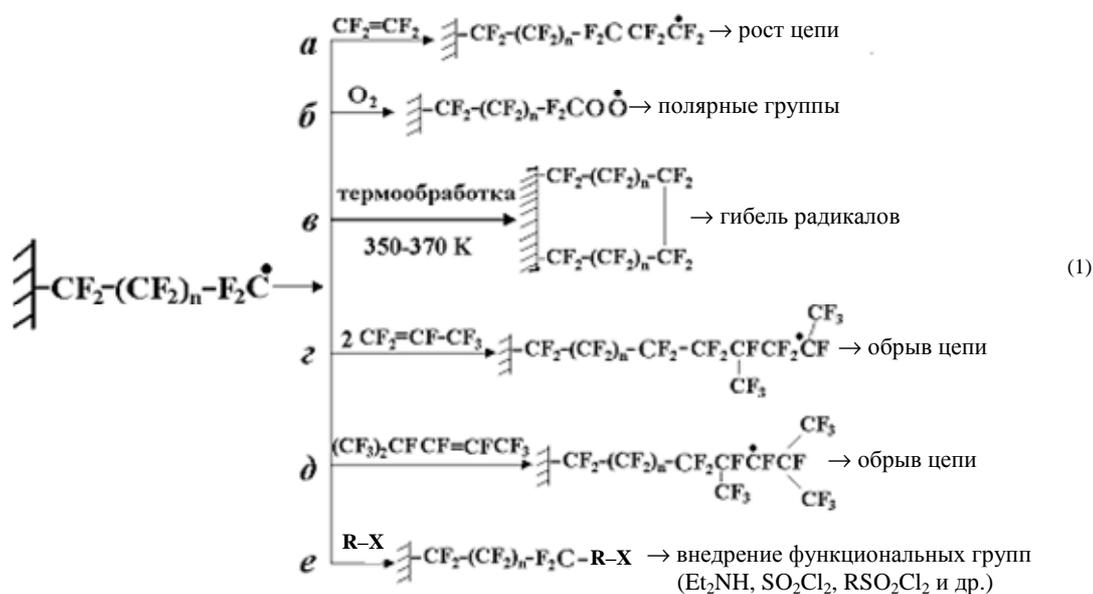


Таблица 1

Примеры синтеза фторполимерсодержащих ионообменных сорбентов на основе кремнезема

Исходный сорбент, размер частиц	Модифицирование кремнезема	
	прививка фтормономера	дополнительный модифицирующий реагент
Силасорб 300, 10 мкм	Радикальная полимеризация тетрафторэтилена по режиму 4	Иодбензойная кислота Щавелевая кислота
Силасорб 600, 5 мкм	То же	Олеиновая кислота Метакриловая кислота
Силасорб 600, 10 мкм	— " —	Стирол Стирол + сульфирование Пропилендиамин Диэтиламин Акриловая кислота

Нами впервые показано, что для блокирования концевых радикалов достаточно добавить в зону реакции гексафторпропилен после удаления из реакционной системы тетрафторэтилена (1z). При присоединении к растущему радикалу не менее двух молекул гексафторпропилена по их двойной связи образуется стабильный радикал, неспособный к дальнейшему продолжению цепи и к взаимодействию не только с тетрафторэтиленом, но и с кислородом, что приводит к кинетическому обрыву полимерной цепи. При этом на концах макромолекул политетрафторэтилена не возникают полярные группы. Подобные радикалы представляют собой новый тип долгоживущих радикалов, стабилизация которых обусловлена стерическим экранированием свободной валентности. Такой же результат был получен при добавке димера гексафторпропилена (1d); в этом случае достаточно присоединения одной его молекулы для образования стабильного радикала. Таким образом, введение в процесс прививочной полимеризации тетрафторэтилена реагентов, вызывающих обрыв полимерной цепи, позволяет направленно модифицировать поверхностные свойства твердых дисперсных материалов и синтезировать сорбционные материалы.

Фторполимерное покрытие, полученное с дополнительным модифицированием, эффективно экранирует поверхность носителя, исключает неспецифическую сорбцию и обеспечивает возможность регенерирования композиционного сорбента. Так, необратимая сорбция тРНК на кремнеземном модифицированном (15% политетрафторэтилена) сорбенте и емкость этого сорбента по тРНК соответственно составляют 0,06 мг/г и 75 мг/г (для сравнения: эти величины для коммерческого сорбента «Lichrospher RP-18» (фирма «Merck», Германия) равны 0,40 мг/г и 40 мг/г).

Фторполимерсодержащий сорбент можно применять для разделения биополимеров. Например, использование его существенно упрощает процесс выделения миелопептидов (биологически активные пептиды костно-мозгового происхождения) из супернатанта культуры клеток костного мозга свиньи, сокращает время выделения пептидов — за одну стадию можно отделить компоненты среды и получить биологически активный материал.

Нами показано [38—42], что для придания сорбенту селективности или регулируемых гидро- и олеофобных свойств необходимо его дополнительное химическое модифицирование с использованием соединений, содержащих функциональные группы (стирол, трифторстирол, органические кислоты, амины, хлорсульфоновая кислота, сульфурилхлорид и др., см. схему 1e). Дополнительное модифицирование по 1e либо приводит к блокированию растущего радикала, либо при этом осуществляется радиационная прививка указанных соединений на поверхность уже «стабилизированного» за счет любого из процессов 1в-д фторполимерсодержащего сорбента. Полученные материалы обладают ионооб-

менными свойствами. Примеры синтеза таких сорбентов приведены в табл. 1. Фторполимерсодержащие материалы на основе кремнезема эффективны в качестве сорбентов для хроматографии.

Разработанные методы модифицирования неорганических материалов оказались применимыми и к органическим полимерным материалам. В отличие от неорганических материалов на органических полимерах происходит объемная прививочная полимеризация тетрафторэтилена. Реакция инициируется активными центрами—макрорадикалами, возникающими в объеме полимера при радиолизе, и практически не осложняется образованием гомополимерных продуктов.

Методика модифицирования полимеров путем прививочной полимеризации тетрафторэтилена включает следующие операции: вакуумирование полимерной подложки до 10^{-3} мм рт. ст. при 360—370 К; адсорбцию мономера на полимерной подложке при комнатной температуре (выдерживание подложки в среде тетрафторэтилена); медленное охлаждение (2—3 град/мин) системы «мономер—подложка» до 77 К (при этом часть мономера остается сорбированной на полимерной матрице и не образует собственной фазы); низкотемпературный радиолиз системы «мономер—подложка» при 77 К; прививочную полимеризацию, инициированную макрорадикалами полимера при последующем нагревании системы.

Исследование реакций перфторолефинов с кислородом и озоном

В литературе приводятся противоречивые данные по прививке тетрафторэтилена к полимерам (указывается степень прививки от 1 до 1200% от массы полимера) [43—45]. Это побудило нас детально проанализировать условия проведения процесса пострадиационной при-

вивки тетрафторэтилена [46, 47]. Было установлено, что при недостаточной откачке растворенного в полимерной матрице кислорода существенно ускоряется процесс полимеризации, но, как оказалось, не прививочной, а гомополимеризации. В эксперименте с образцами, приготовленными в кислородной, а не в воздушной среде, наблюдалось еще более интенсивное тепловыделение при полимеризации мономера. Масса всего полимера в реакционном объеме в этих экспериментах увеличивалась на 30—1000% в зависимости от количества мономера, однако выход привитого (растворимого в бензоле) полимера составлял ~1,5% (тот же выход, что и в отсутствие кислорода), т.е. примесь кислорода существенно увеличивает выход не привитого, а гомополимера тетрафторэтилена.

Ускоряющее действие кислорода в этих экспериментах не связано с дополнительным вкладом в иницирование возникающих в присутствии кислорода пероксидных макрорадикалов. В эксперименте с выдерживанием образца полимера в атмосфере кислорода (при 173 К) после облучения образца вообще не наблюдалось образования гомополимера, выход же привитого полимера остался тем же, что и в отсутствие кислорода. На основании этого был сделан вывод о том, что интенсивную гомополимеризацию тетрафторэтилена иницируют продукты радиолитического распада жидкого кислорода.

Расхождение литературных данных о количестве образующегося полимера, по-видимому, объясняется сложностью отделения привитого полимера от гомополимера, разными условиями проведения процесса низкотемпературной радиационной прививки тетрафторэтилена, в том числе различиями в полноте удаления растворенного в полимерной матрице воздуха и в количестве используемого мономера.

Нами было показано, что ускоряющее действие кислорода связано с образованием озона при низкотемпературном радиолитическом расщеплении O₂. Озон реагирует с тетрафторэтиленом в момент его плавления, а продукты реакции являются эффективными инициаторами гомополимеризации тетрафторэтилена [46]. Это необходимо принимать во внимание при исследовании низкотемпературной прививочной полимеризации.

Совокупность полученных данных и анализ литературных сведений позволяют предложить следующий механизм озонирования перфторолефинов при низких температурах, приводящий к образованию устойчивого озонида соответствующего перфторолефина [46, 47]:

Первичным продуктом реакции присоединения озона к перфторолефину (I) является молозонид (II) (1,2,3-триоксолан). Образование молозонида — необратимый процесс, протекающий с выделением ~240 кДж/моль тепла. Молозонид быстро распадается на биполярный ион (III) и карбонильное соединение. Эти интермедиаты соединяются, давая более устойчивый озонид (IV), который находится с ними в динамическом равновесии. При температурах <300 К равновесие смещено в сторону образования озонида (IV). При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону образования биполярного иона, а выше температуры устойчивости происходит его необратимый распад с образованием перфторальдегидов RCF=O (V).

Озонид димера гексафторпропилена оказался более устойчивым, чем озониды тетрафторэтилена и гексафторпропилена. После длительного хранения при комнатной температуре озонид указанного димера сохраняет способность иницировать процесс полимеризации. При нагревании этого озонида выше температуры устойчивости (325—335 К) он необратимо распадается на перфторальдегиды, и иницирование полимеризации этими стабильными продуктами уже не наблюдается.

Исследование полимеризации различных мономеров с иницированием перфторозонидами в условиях медленного нагревания мономера и озонида в интервале 77—300 К либо при смешивании мономера и озонида при 295—300 К показало, что особенно эффективно применение перфторозонидов в процессах полимеризации и сополимеризации фторомономеров [48—50].

В отличие от известных пероксидных инициаторов полимеризации, озонид димера гексафторпропилена позволяет осуществить полимеризацию тетрафторэтилена при атмосферном давлении и комнатной температуре и с технологически приемлемой скоростью. Процесс протекает в температурном интервале 240—300 К. Благодаря этому в ходе полимеризации удается избежать экзотермического разложения тетрафторэтилена на углерод и тетрафторметан, а также чрезмерно бурного течения процесса, что может сопровождаться взрывами. Применение перфторозонидов не требует использования каких-либо других инициаторов, отличающихся по составу от фторполимеров и которые могут ухудшать свойства фторполимера при его переработке и эксплуатации [47]. Значительно упрощается аппаратное оформление процесса, а отказ от применения эмульсий и воды существенно улучшает экологическую чистоту

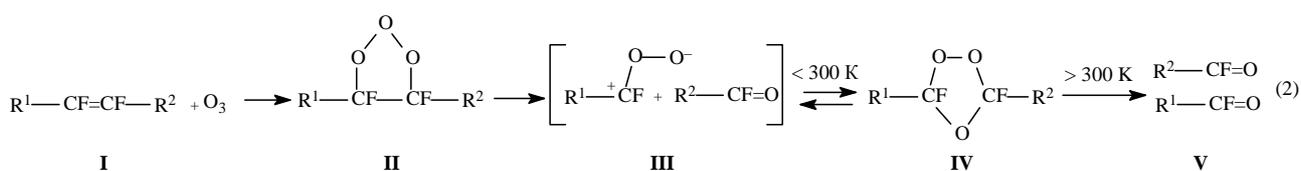


Таблица 2

Результаты исследования полимеризации (сополимеризации) некоторых мономеров, иницированной озонидом димера гексафторпропилена

Мономер(ы)	Массовое соотношение озонид : мономер(ы)	Время выдержки при 295 (310) К, ч	Конверсия мономеров, %
<i>Полимеризация</i>			
Тетрафторэтилен	1 : 15	1,5	100
Гексафторпропилен	1 : 15	24	–
Винилфторид	1 : 5	24	2
Винилиденфторид	1 : 7	24	–
Акрилонитрил	1 : 20	8	50
Метилметакрилат	1 : 15	8	53
Этилен	1 : 5	12	3
Ацетилен	1 : 5	12	–
<i>Сополимеризация</i>			
Тетрафторэтилен + гексафторпропилен	1 : 9 : 40	20	85
Тетрафторэтилен + перфторпропилвиниловый эфир	1 : 4 : 1	10	70
То же	1 : 5 : 1	10	70
Тетрафторэтилен + гексафторпропилен + перфторпропилвиниловый эфир	1 : 6 : 14 : 12	30	65

синтеза. Некоторые результаты исследования полимеризации и сополимеризации мономеров при использовании озонида димера гексафторпропилена приведены в табл. 2.

С использованием этого озонида были получены опытные партии полимеров и сополимеров фтормономеров, а также полимеров, мономеров которых не содержат атомов фтора [48—50]. Например, синтезированы полимеры тетрафторэтилена, акрилонитрила, метилметакрилата, а также сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и тетрафторэтилена с мономерами, содержащими «шарнирный» кислород: перфторметилвиниловым эфиром $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ и перфторпропилвиниловым эфиром $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$. Количественный состав сополимера отличается от составов исходных смесей, указанных в табл. 2. Так, содержание гексафторпропилена в сополимере составляет ~15—20%, а эфиров ~2—4%. Введение в полимерную цепь эфира приводит к эластичности полимера.

Озонид димера гексафторпропилена был использован также для модифицирования фторполимерами поверхности углеродных и минеральных сорбентов, а также изделий сложной конфигурации. В этом случае озонид предварительно наносят на поверхность либо из паровой фазы, либо погружением модифицируемого материала в жидкий озонид. После удаления избытка озонида вводят тетрафторэтилен и нагревают до температуры распада озонидов (325—335 К). При этом про-

исходит поверхностная полимеризация тетрафторэтилена, иницируемая озонидом. Нанесение озонида димера гексафторпропилена на поверхности полимерных наполнителей позволяет получать высоконаполненные композиционные материалы на основе фторполимеров, а также совместимые с фторполимерами наполнители.

Поверхностно модифицированные перфторполимеры представляют собой новое поколение композиционных материалов с техническими характеристиками, превосходящими характеристики известных мировых аналогов. Отметим основные достоинства поверхностно модифицированных фторполимерсодержащих материалов относительно с возможными областями их применения:

— *хроматография*, модифицированные сорбенты превосходят по хемо- и термостойкости аналоги, выпускаемые фирмой «Toya Soda Corp.», а по сроку службы при высоких давлениях — сорбенты «DuPont»;

— *жидкостная хроматография биомолекул*, модифицированные сорбенты обеспечивают разделение пептидов, которое не удается достичь при использовании известных сорбентов, например Nucleosil C18, применяются также для обессоливания, концентрирования и депротенинизации молекул тРНК; чрезвычайно важными преимуществами новых сорбентов являются обратимость адсорбции выделяемых и исследуемых биомолекул и сохранение их нативности в цикле «сорбция-десорбция»;

— *генная инженерия*, модифицированные сорбенты могут использоваться при очистке препаратов, обладают стабильной обменной емкостью в течение длительного времени работы в различных условиях;

— *медицина*, модифицированные сорбенты эффективны для извлечения биологически активных веществ из крови, мочи, желчи и экстрактов различных органов; их преимущество перед существующими аналогами также в том, что они удовлетворяют самым жестким требованиям, предъявляемым к сорбентам, которые используются в производстве лекарственных препаратов;

— *катализ*, фторполимерсодержащие носители катализаторов обеспечивают дожигание следовых количеств водорода при комнатной температуре и высокой влажности среды;

— *производство фторполимерных композитов*, модифицированные наполнители обладают значительным усиливающим эффектом при формировании фторполимерной матрицы;

— *производство синтетических каучуков*, модифицированные фторполимерами силиконовые каучуки обладают повышенной прочностью, стойкостью к действию растворителей, жидких ракетных топлив, агрессивных сред, антифрикционностью, гидрофобностью, био- и гемосовместимостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P.J. J. Am. Chem. Soc., 1937, v. 59, № 2, p. 241—253.
2. Carlin R.B., Shakespeare N.E. Ibid., 1946, v. 68, № 5, p. 876—878.
3. Alfrey T., Lewis C. J. Polym. Sci., 1949, v. 4, № 6, p. 767—768.
4. Джигит О. М. и др. Докл. АН СССР, 1950, т. 70, № 3, с. 441—444.
5. Жданов С. П. Там же, 1952, т. 82, № 2, с. 281—284.
6. Каргин В.А., Платэ Н.А., Литвинов И.А. и др. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 7, с. 1091—1099.
7. Цетлин Б.Л., Рафигов С.Р., Плотникова Л.И., Глазунов П.Я. В: Тр. II Всесоюз. совещ. по радиационной химии. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 497—500.
8. Скорынина И.С., Липатова Т.Э. Докл. АН СССР, 1963, т. 153, № 3, с. 661—663.
9. Егоров Е.В., Новиков П.Д., Разгон Д. Р. и др. Там же, 1962, т. 146, № 6, с. 1360—1362.
10. Берлент У., Хофман А. Привитые и блоксополимеры. М.: Химия, 1963, 230 с.
11. Цереза Р. Блок- и привитые сополимеры. М.: Мир, 1964, 288 с.
12. Баттерд Г., Трегер Д.И. Свойства привитых и блоксополимеров. Л.: Химия, 1970, 215 с.
13. Егоров Е.В., Морозов Ю.Л., Хомутов А.И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 11, с. 2071—2072.
14. Цетлин Б.Л., Власов А.В., Глазунов П.Я. и др. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 131—138.
15. Власов А.В., Михайлов Н.В., Рафигов С.Р. и др. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 139.
16. Морозов Ю.Л., Витушкин Н.И., Глазунов П.Я. и др. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 160.
17. Полак Л.С., Глазунов П.Я., Морозов В.Л. и др. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 164.
18. Егоров Е.В., Морозов Ю.Л., Новиков П.Д. и др. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 168.
19. Цетлин Б.Л., Власов А.В., Бабкин И.Ю. Радиационная химия полимеров. Под ред. В. А. Каргина. М.: Наука, 1973, с. 108—185.
20. Chaimberg M., Cohen Y. Am. Inst. Chem. Eng. J., 1994, v. 40, № 2, p. 294—311.
21. Ying L., Wang P., Kang E.T., Neoh K.G. Macromolecules, 2002, v. 35, № 3, p. 673—679.
22. Rohr T., Hilder E.F., Donovan J.J. e. a. Ibid., 2003, v. 36, p. 1677—1684.
23. Yim H., Kent M. S., Mendez S. e. a. Ibid, 2006, v. 39, № 9, p. 3420—3426.
24. Matyjaszewski K., Miller P.J., Shukla N. e. a. Ibid., 1999, v. 32, № 26, p. 8716—8724.
25. Cohen Y., Yoshida W., Nguyen V. e. a. In: Oxide Surfaces. Ed. J. A. Wingrave. New York: Marcel Dekker, 2001, Ch. 8, p. 100—128.
26. Nguyen V., Yoshida W., Cohen Y. J. Appl. Polym. Sci., 2003, v. 87, № 2, p. 300—310.
27. Nguyen V., Yoshida W., Jou J-D., Cohen Y. J. Polym. Sci. A: Polym Chem., 2002, v. 40, № 1, p. 26—42.
28. Patri M., Hande V.R., Phadnis S., Deb P.C. Polymers for Advanced Technologies, 2004, v. 15, № 8, p. 485—489.
29. Viville P., Lazzaroni R., Pollet E. e.a. J. Am. Chem. Soc., 2004, v. 126, № 29, p. 9007—9012.
30. Шамонина Н.Ф., Котов А.Г. Высокомолек. соед., Б, 1974, т. 16, № 2, с. 342.
31. Брук М.А., Абкин А.Д., Демидович В.В. и др. Высокомолек. соед., А, 1975, т. 17, № 1, с. 3—12.
32. Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. В сб.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по химии низких температур. М.: Изд-во МГУ, 1979, с. 44.
33. Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. Высокомолек. соед., А, 1982, т. 24, № 2, с. 266—271.
34. Радиационно-химические процессы в гетерогенных системах на основе дисперсных окислов. В.В. Стрелко, Д.И. Швец, П.Т. Каргель и др. Под общ. ред. В.В Стрелко, А.М. Кабакчи. М.: Энергоиздат, 1981, 120 с.
35. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990, 184 с.
36. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Ч. I. М.: Изд-во МГУ, 1991, 480 с.
37. Муйдинов М.Р. Наука – производству. М.: НТП Виразцентр, 1997, с. 31—35.
38. Муйдинов М.Р. Наука – производству, 1998, № 3, с. 13.
39. Муйдинов М.Р. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. 46, № 3, с. 64—71.
40. Muidinov M. R. Development of new methods for surface modification of fine mesoporous oxide materials by graft polymerization of perfluoromonomers. Micro- and Mesoporous Mineral Phases: Mineralogical, Crystallographic and Technological aspects. Rome, December 6-7, 2004.
41. Муйдинов М.Р. Всерос. научный семинар и Молодежная научная школа «Химия и медицина». Уфа, 5-8 сентября 2005. Тез. докл. В кн.: Новые лекарственные средства: успехи и перспективы. Уфа: Гилем, 2005, с. 159.
42. Nevel'skaya T.I., Kim I.P., Barkalov I.M. J. Macromol. Sci. Chem., 1977, v. A11, № 1, p. 91.

43. Невельская Т.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М., Гольданский В.И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 19, № 10, с. 778.
44. Авт. свид. СССР № 439159. Оpubл. Б.И., 1975, №1.
45. Казанский В.Б., Парийский Г.В., Мищенко Ю.А. Радиоспектроскопия твердого тела. М.: Атомиздат, 1967, с. 387—391.
46. Муїдинов М.Р. Дисс. ... канд. хим. наук. Черногoловка, 1979, 137 с.
47. Муїдинов М.Р. Дисс. ... докт. хим. наук. Москва, 2006.
48. Авт. свид. СССР № 249251, 1986.
49. Авт. свид. СССР № 257095, 1986
50. Муїдинов М.Р. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. 46, № 3, с. 72—74.