
Ю. А. ГАНШИН
С. Г. МАКЕВИЧ
Ц. С. ДУНАЕВСКАЯ

ФТОРОПИСТЫ

Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С.
Фторопласты. Л., «Химия», 1978.

Книга посвящена производству и применению в различных отраслях народного хозяйства разнообразных фторсодержащих полимеров и сополимеров. В ней рассматриваются способы и технология получения, химические и физико-механические свойства, а также методы переработки фторопластов основных типов и марок; приводятся способы получения и характеристика фторсодержащих мономеров; уделяется внимание вопросам техники безопасности.

Книга предназначена для инженерно-технических работников промышленности пластмасс, а также отраслей, использующих фторопласты.

232 стр., 67 рис., 38 табл., список литературы 490 ссылок.

П 31410-076
050(01)-78 76-78

Издательство «Химия», 1978

Уникальные свойства фторсодержащих полимеризационных пластмасс выдвинули их в число ведущих полимерных материалов. Производство и потребление фторсодержащих полимеров и изделий на их основе постоянно расширяются в связи с возрастанием потребности в этих материалах различных отраслей народного хозяйства.

Класс фторопластов включает самые разнообразные по свойствам продукты: жесткие пластики, эластомеры и эластопласты; нерастворимые и ненабухающие полимеры и полимеры, легко растворяющиеся в обычных растворителях; полимеры, выдерживающие длительное радиационное облучение; волокна с прочностью, превосходящей прочность высоколегированной стали; коррозионностойкие покрытия, малопроницаемые для влаги и других коррозионных сред, стойкие к атмосферным воздействиям; пленки с уникальными диэлектрическими свойствами и пленки, выдерживающие температуру жидкого водорода; каучуки, способные работать в особо жестких условиях.

К сожалению, до сих пор нет монографии, в которой с достаточной полнотой описывались бы различные фторсодержащие полимеры.

Книга Д. Д. Чегодаева, З. К. Наумовой, Ц. С. Дунаевской «Фторопласты» (Л., Госхимиздат, 1960) и монография М. Лазара. Р. Радо, Н. Климана «Фторопласты» (Пер. со словацкого под ред. С. А. Яманова. М.—Л., «Энергия», 1965) посвящены главным образом политетрафторэтилену, политрифторхлорэтилену и некоторым их модификациям. В монографии «Фторполимеры» (Под ред. Л. Уолла. Пер. с англ. под ред. И. Л. Кнунянца и В. А. Пономаренко. М., «Мир», 1975) из большого числа сополимеров на основе фторолефинов рассмотрены только сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и фторкаучуки.

В СССР работы по получению фторсодержащих полимеров были начаты после окончания Великой Отечественной войны. С 1947 г. эти работы были сконцентрированы в Ленинградском

научно-исследовательском институте полимеризационных пластмасс (НИИПП) под руководством члена-корреспондента АН СССР, профессора С. Н. Ушакова. Инженерно-техническое, а затем и общее руководство работами по получению и переработке фторсодержащих полимеров, выполненными коллективом сотрудников НИИПП, более 20 лет осуществлял Л. В. Черешкевич.

В 1949 г. в НИИПП было налажено опытно-промышленное производство фторопласта-4, в 1950 г. — фторопласта-3, а в 1953—1956 гг. — опытное производство ряда сополимеров: каучуков (СКФ-32, СКФ-26) и пластиков (фторопласта-40, 42, 3М), а затем организовано отечественное промышленное производство этих и многих других фторполимеров (под руководством Б. П. Зверева). В настоящее время в нашей стране выпускают более 20 видов и более 40 марок фторполимеров.

В предлагаемой читателю книге сделана попытка обобщить накопленные к настоящему времени данные по технологии получения и переработки, структуре, свойствам и применению большого числа разнообразных карбоцепных фторсодержащих гомо- и сополимеров. Книга охватывает также результаты многолетнего опыта работы ОНПО «Пластполимер».

Книга состоит из восьми глав. В гл. I содержатся основные сведения по синтезу и свойствам основных мономеров, применяемых для получения фторсодержащих полимеров. Гл. II посвящена способам получения, свойствам и применению различных гомополимеров. В последующих четырех главах описаны получение, свойства и применение сополимеров, дана сравнительная оценка реакционной способности мономеров при сополимеризации, а также структуры и свойств сополимеров. В гл. VI рассмотрены полиэлектролиты на основе фторсодержащих полимеров. Способам переработки фторопластов посвящена гл. VII. В гл. VIII приведены некоторые данные по токсикологии и технике безопасности при работе с фторопластами.

Гл. I, II («Политетрафторэтилен»), VI, VIII (материал по токсичности мономеров) написаны Ю. А. Паншиным; гл. II («Поливинилфторид», «Поливинилиденфторид»), III — С. Г. Малкевич; гл. II («Политрифторхлорэтилен»), IV, V, VIII — Ц. С. Дунаевской; гл. VII написана авторами совместно.

Авторы будут признательны за все замечания и пожелания читателей.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ

Промышленное производство фторсодержащих карбоцепных полимеров основывается на полимеризации мономеров, содержащих двойную связь и различное число атомов фтора. В данной главе кратко описаны физические, химические и другие свойства, методы получения основных промышленных мономеров: тетрафторэтилена, трифторхлорэтилена, винилфторида, винилиденфторида, гексафторпропилена. В табл. I.1 и I.2 приведены основные физические свойства фтормономеров, а также даны свойства фторсодержащих соединений, которые в последнее время начинают использовать в промышленности в качестве мономеров для получения полимеров.

ТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

Тетрафторэтилен (ТФЭ) является основным мономером для промышленного производства многих фторсодержащих полимеров.

В обычных условиях ТФЭ — газ без цвета и запаха. Основные физические константы приведены в табл. I.1, I.2.

ТФЭ плохо растворяется в воде. Ниже приведены значения констант растворимости ТФЭ в воде при различных температурах [14]:

Температура, °С	0	10	20	30	40	50	60	70
Константа Генри								
$k \cdot 10^{-3}$, моль/(л·Па)	39,8	29,3	2,38	20,1	17,5	1,55	1,40	1,26
$k \cdot 10^3$, моль/(л·кгс/см ²)	4,06	2,43	1,78	1,43	1,16	1,01	0,924	0,879

Примечание. Давление ТФЭ изменялось от 20 до 80 кПа (от 150 до 600 мм рт. ст.).

ТФЭ хорошо растворяется в органических растворителях. Наличие четырех атомов фтора в молекуле ТФЭ обуславливает его высокую и своеобразную реакционную способность. Фтор — наиболее электроотрицательный элемент. При замещении атомов водорода в этилене на атомы фтора происходит смещение электронной плотности к атомам фтора, двойная связь ослабляется [15, с. 30], и поэтому на раскрытие двойной связи в ТФЭ требуется энергии на 83,74 кДж/моль (20 ккал/моль)

Основные физические константы фторомономеров

ТАБЛИЦА 1.1

Мономер	Плотность ρ_{20}^0 , г/см ³	Показатель преломления n_D^{20}	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Критические константы			Датировка
					плотность, г/см ³	температура, °C	давление, МПа (кгс/см ²)	
Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	1,519 (-76,3 °C)	—	-142,6	-76,3	0,58	33,3	4,071 (41,5)	1
Трифторхлорэтилен $\text{CF}_2=\text{CFCl}$	0,934	1,3960	-157,2	-26,8	—	105,8	4,063 (41,4)	2; 3
Винилфторид $\text{CH}_2=\text{CHF}$	0,853 (-72,2 °C)	—	-160,5	-72,7	0,318	55,4	5,406 (55,1)	2; 4
Винилдифторид $\text{CH}_2=\text{CF}_2$	0,58 (25 °C)	—	-144	-85,7	0,417	30,1	4,428 (45,1)	5; 6
Трифторпропилен $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$	0,9961 (21,1 °C)	—	—	-25	0,455	103	3,80 (38,7)	7
Гексафторпропилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2\text{CF}_3$	—	—	-156,2	-29,4	0,6	85	3,254 (33,2)	8
Пентафторпропилен $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$	1,5877	1,4870	-153	-21	—	—	—	9
Гексафторацетон CF_3COCF_3	1,323 (23,3 °C)	—	-122	-27,4	—	84,1	2,834 (28,9)	10
Перфтор (метилвинилловый) эфир $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$	1,149 (44,4 °C)	—	—	-22,5	—	—	—	11
Перфтор(пропилвинилловый) эфир $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$	1,6—1,8	—	—	35—36	—	—	—	11
Перфторвинилсульфонилфториды $\text{CF}_2=\text{CFSO}_2\text{F}$	1,67	1,3237	—	52,5	—	—	—	12
$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFCF}_3$	1,6—1,74	1,3001	—	52,6 (5333 Па)	—	—	—	12

меньше, чем в этилене, этим и объясняется высокая активность ТФЭ в реакциях полимеризации, а также в реакциях димеризации и циклизации с непредельными соединениями.

ТАБЛИЦА 1.2

Давление насыщенных паров и плотность жидких фторсодержащих мономеров при различных температурах

Температура, °C	Р, МПа (кгс/см ²)				ρ, г/см ³	
	тетрафторэтилен *	винилфторид **	винилиденфторид **	гексафторпропилен *	тетрафторэтилен	гексафторпропилен *
-100	0,023 (0,234)	0,016 (0,167)	0,041 (0,405)	—	1,616	—
-90	—	0,038 (0,39)	0,076 (0,75)	—	—	—
-80	0,077 (0,788) **	0,062 (0,63)	0,137 (1,35)	—	1,533	—
-70	0,142 (1,45)	0,082 (0,84)	0,219 (2,16)	—	1,492	—
-60	0,226 (2,30)	0,178 (1,81)	0,342 (3,38)	—	1,450	—
-50	0,345 (3,52)	0,288 (2,94)	0,446 (4,4) **	—	1,409	—
-40	0,508 (5,18)	0,446 (4,55)	0,712 (7,03)	—	1,368	1,565
-30	0,725 (7,39)	0,616 (6,28)	1,06 (10,50)	0,105 (1,07) **	1,325	—
-20	1,00 (10,26)	0,891 (9,09)	1,42 (14,05)	0,156 (1,59)	1,274	1,498
-10	1,36 (13,88)	1,23 (12,55)	1,77 (17,50)	0,232 (2,36)	1,216	—
0	1,80 (18,37)	1,64 (16,31)	2,16 (21,35)	0,334 (3,40)	1,151	1,419
10	2,33 (23,77)	1,92 (19,52)	3,01 (29,75)	0,469 (4,78)	1,078	—
20	2,97 (30,24)	2,59 (26,4)	3,72 (36,75)	0,643 (6,55)	0,972	1,332
30	3,71 (37,86)	3,08 (31,40)	4,43 (43,75)	0,863 (8,80)	0,815	—
40	—	3,77 (38,4)	—	1,14 (11,60)	—	1,321
50	—	4,80 (48,9)	—	1,48 (15,04)	—	—
60	—	—	—	1,88 (19,19)	—	1,105
70	—	—	—	2,37 (24,13)	—	—
80	—	—	—	2,94 (29,96)	—	0,901

* Рассчитано по уравнениям, приведенным в работе [1].

** По данным работы [13].

*** По данным работы [8].

* При -81,2 °C.

** При -55 °C.

*** При -29,4 °C.

Реакции димеризации и присоединения к двойной связи протекают как по полярному, так и неполярному механизмам, как с фторолефинами, так и с нефторированными олефинами, диенами, непредельными простыми и сложными эфирами, кетонами и альдегидами [16, с. 284, 288—290]. Наиболее характерны реакции нуклеофильного присоединения. К ТФЭ могут присоединяться аммиак, первичные и вторичные амины, водород, фторангидриды перфторкарбоновых кислот.

Для ТФЭ характерны реакции радикального присоединения галогенов и смешанных галогенидов.

В контролируемых условиях кислород присоединяется к ТФЭ с получением окиси ТФЭ или перекисей [17]. Окись ТФЭ является сырьем для синтеза фторсодержащих мономеров.

ТФЭ склонен к самопроизвольной полимеризации, поэтому его хранят в присутствии добавок стабилизаторов, например

третичных аминов, тетрагидронафталина, этандиола, бутилмеркаптана, смеси терпена с терпиноленом [16, с. 283].

ТФЭ легко сополимеризуется по радикальному механизму с многими мономерами: винилиденфторидом, трифторхлорэтиленом, винилфторидом, гексафторпропиленом, винилхлоридом, винилиденхлоридом, этиленом и другими олефинами и диенами, винилацетатом, перфторалкилвиниловыми эфирами, нитрозилхлоридом, нитрозилфторидом. ТФЭ не сополимеризуется или сополимеризуется с трудом со стиролом, трифторстиролом, акрилонитрилом, акрилатами.

Прочность связи C—F в ТФЭ высока [485,67 кДж/моль (116 ккал/моль)] и близка к прочности связи в CF₄ [18], поэтому отщепление атомов фтора от ТФЭ происходит лишь под действием таких активных реагентов, как металлический натрий, алкоголяты и металлоорганические соединения.

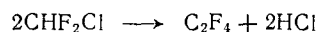
Пиролиз ТФЭ приводит к получению гексафторпропилена, октафторциклобутана, перфторизобутилена и др.

В лабораторных условиях ТФЭ получают пиролизом политетрафторэтилена при 0,67 кПа (5 мм рт. ст.) и 500—700°C (выход 97%) [19, с. 142—144] или декарбоксилированием солей перфторпропионовой или трифторуксусной кислот (в смеси с NaOH) при 250—300°C (выход 90 и 32% соответственно) [16, с. 281].

ТФЭ в промышленности получают пиролизом дифторхлорметана. Последний получают фторированием хлороформа фтористым водородом при повышенных температуре и давлении в присутствии фторхлоридов сурьмы.

Пиролиз дифторхлорметана ведут при 650—800°C и атмосферном давлении в трубах из платины, серебра или сплавов, устойчивых к продуктам пиролиза дифторхлорметана [16, с. 283].

Пиролиз дифторхлорметана описывается реакцией:



В результате внутримолекулярного отщепления хлористого водорода образуется бирадикал :CF₂, который сразу же димеризуется в ТФЭ. Распад дифторхлорметана является гомогенной реакцией первого порядка, константа скорости (в с⁻¹) выражается уравнением [20]: $K = 1,8 \cdot 10^3 e^{-27670/T}$.

В качестве побочных продуктов образуются цикло-C₄F₈, C₃F₆, C₂F₃Cl, C₂HF₃, H(CF₂)_nCl (n = 2—7), а также в небольших количествах другие фторорганические соединения.

Для получения высокого выхода тетрафторэтилена (выше 85%) степень превращения дифторхлорметана не должна превышать 40—50%; большое значение имеет также конструкция печи пиролиза. Необходимо выбирать оптимальное соотношение длины и диаметра печи, а также время пребывания в печи исходных и получающихся продуктов.

Для получения высокомолекулярного политетрафторэтилена ТФЭ необходимо тщательно очистить ректификацией, особенно от непредельных водородсодержащих примесей [21].

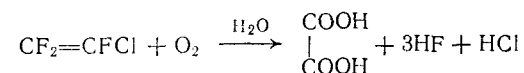
ТРИФТОРХЛОРЭТИЛЕН

Трифторхлорэтилен (ТФХЭ) при обычной температуре и атмосферном давлении представляет собой бесцветный газ. Основные физические константы приведены в табл. I.1, I.2.

По химическим свойствам ТФХЭ близок к ТФЭ. Реакции присоединения по двойной связи значительно легче протекают по радикальному механизму, чем по полярному. ТФХЭ легко реагирует с кислородом, галогенидами, галогенводородами, спиртами, аминами [16, с. 284—289].

ТФХЭ сополимеризуется по радикальному механизму с тетрафторэтиленом, трифторэтиленом, винилиденфторидом, винилфторидом и винилхлоридом, винилиденхлоридом, этиленом, стиролом, изобутиленом и др.

ТФХЭ взаимодействует с кислородом, причем реакция ускоряется в присутствии воды и при наличии жидкого ТФХЭ [18]:



Большинство известных методов получения ТФХЭ основываются на использовании в качестве исходного сырья трифтортрихлорэтана CF₂Cl—CFCl₂, который получают либо воздействием смеси хлора и фтористого водорода на перхлорэтилен при 300—500°C в присутствии катализаторов, например CгF₃, AlF₃ [22], либо фторированием гексахлорэтана фтористым водородом при повышенных температурах и давлении на фторхлоридах сурьмы [16, с. 280, 281; 23], либо обработкой смесью хлора и фтористого водорода этилена, ацетиленом и этана при 400—500°C на галогенидах или окислах металлов [24].

Отщепление хлора от CF₂Cl—CFCl₂ может быть осуществлено цинком в полярных растворителях (вода, спирты), водородом над катализаторами (медь, кобальт, серебро, платина).

Реакция взаимодействия CF₂Cl—CFCl₂ с водородом даже на лучших катализаторах дает невысокий выход ТФХЭ. Недостатком является образование таких примесей, как CH₂=CF₂, CHF=CF₂, CHFCl—CF₂Cl, многие из которых трудно отделить от ТФХЭ и ухудшают качество полимеров [25].

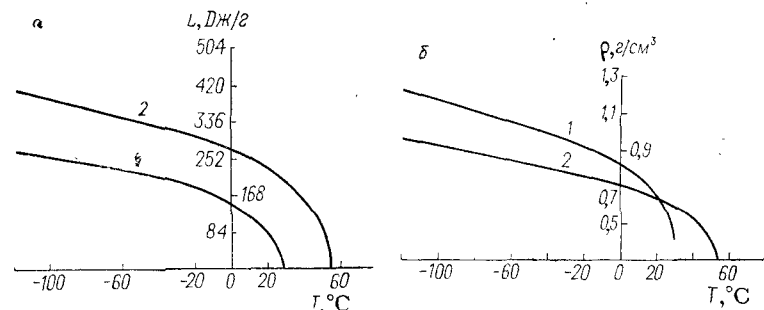
В промышленных способах используется реакция дехлорирования CF₂Cl—CFCl₂ цинком в метиловом или этиловом спирте, а также в воде. Применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет осуществлять реакцию в воде до высокой степени превращения (более 90%) [26]. В качестве

примесей образуются $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CHFCl}$, $\text{CHCl}=\text{CF}_2$, $\text{CHF}=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$. Для получения полимера с хорошими свойствами ТФХЭ должен быть очищен высокоэффективной ректификацией.

Известны пиролизические методы получения ТФХЭ из $\text{CHF}_2-\text{CFCI}_2$, смеси CHF_2Cl и CHF_3 или CHFCl_2 и CHF_2Cl [27]. Однако эти методы не нашли применения в промышленности из-за протекания побочных реакций, что снижает выход ТФХЭ и осложняет получение чистого мономера.

ВИНИЛФТОРИД

Винилфторид (ВФ) при обычной температуре и атмосферном давлении — бесцветный газ со специфическим запахом.



Зависимость теплоты испарения (а) и плотности (б) жидких ВФ (1) и ВДФ (2) от температуры.

Основные физические свойства ВФ представлены в табл. I.1 — I.3 и на рисунке.

Ниже приведена растворимость ВФ в воде [28]:

Давление, кгс/см ² (МПа)	8,5 (0,85)	17,3 (1,73)	27,1 (2,71)	34,0 (3,4)	68 (6,8)
Растворимость, г на 100 г H ₂ O					
при 27 °С . . .	—	—	1,1	1,5	—
при 79 °С . . .	0,3	0,5	—	0,9	1,5
при 100 °С . . .	—	0,4	—	0,8	1,5

При 15,6 °С и 2,2 МПа (22 кгс/см²) винилфторид с водой образует гидрат.

Реакционная способность ВФ значительно ниже, чем у ТФЭ и ТФХЭ. Это объясняется тем, что, с одной стороны, прочность связи С—F в ВФ достаточно высока, с другой стороны, наличие атомов фтора только у одного атома углерода в меньшей степени, чем это наблюдается для ТФЭ, способствует переходу π-электронов в триплетное состояние и несколько снижает реакционную способность в радикальных реакциях.

ТАБЛИЦА I.3

Влияние температуры на свойства ВФ и ВДФ

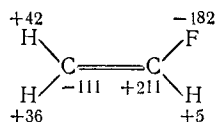
Температура, °С	Поверхностное натяжение, кН/м		Вязкость, Па·с		Теплоемкость, кДж/(кг·К)	
	ВФ	ВДФ	ВФ	ВДФ	ВФ	ВДФ
—120	26,5	25,4	—	—	1,072	0,963
—100	23,6	22	$\frac{6,2 \cdot 10^{-6}}{0,195 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{7,4 \cdot 10^{-6}}{0,225 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0,691}{1,093}$	$\frac{0,628}{0,992}$
—80	20,5	18,4	$\frac{—}{0,185 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{—}{0,20 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{—}{1,114}$	$\frac{—}{1,017}$
—50	16	13,6	$\frac{8 \cdot 10^{-6}}{0,17 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{9,4 \cdot 10^{-6}}{0,18 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{0,816}{1,151}$	$\frac{0,733}{1,063}$
—20	11,5	8,5	$\frac{—}{0,1552 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{—}{0,1625 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{—}{1,210}$	$\frac{—}{1,126}$
—10	9,9	6,8	$\frac{9,4 \cdot 10^{-6}}{0,1475 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{11,0 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{0,921}{1,231}$	$\frac{0,816}{1,151}$
0	8,4	5,1	$\frac{9,8 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{11,4 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{0,942}{1,248}$	$\frac{0,846}{1,185}$
10	6,8	3,4	—	—	$\frac{—}{1,281}$	$\frac{—}{—}$
20	—	—	—	—	$\frac{—}{1,315}$	$\frac{—}{—}$
50	0,8	—	$\frac{11,6 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{13,5 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{1,078}{—}$	$\frac{0,942}{—}$
100	—	—	$\frac{13,4 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{15,5 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{1,19}{—}$	$\frac{1,05}{—}$
200	—	—	$\frac{16,4 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{19 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{1,42}{—}$	$\frac{1,08}{—}$
300	—	—	$\frac{19,4 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{22,2 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{1,62}{—}$	$\frac{1,34}{—}$
400	—	—	$\frac{22,4 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{25,6 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{1,72}{—}$	$\frac{1,46}{—}$

Примечание. Поверхностное натяжение приведено для жидких ВФ и ВДФ; вязкость и теплоемкость в числителе даны для газообразных, а в знаменателе для жидких ВФ и ВДФ.

Ниже приведены длина и прочность связи С—F в некоторых фторорганических соединениях [15, с. 30]:

	Длина связи, нм (Å)	Прочность связи, кДж/моль (ккал/моль)
CH ₃ F	0,1390 (1,39)	447,99 (107)
CF ₄	0,1320 (1,32)	506,60 (121)
CH ₂ =CHF	0,1348 (1,348)	—
CH ₂ =CF ₂	0,1323 (1,323)	—
CF ₂ =CF ₂	0,131 (1,31)	485,67 (116)

Заряды ($\sigma \cdot 10^3$ электростат. ед.) в молекуле ВФ распределяются следующим образом [29]:



Неравномерное распределение зарядов у С=С-связи в ВФ способствует протеканию реакций по ионному механизму. Если для ТФЭ и ТФХЭ полимеризация с ионными катализаторами нехарактерна, то для ВФ она достаточно легко осуществима. Присоединение брома к ВФ протекает по полярному механизму, присоединение галогенводородов подчиняется правилу Марковникова и протекает с большой скоростью над хлоридами Zn, Fe, Al, а фтористого водорода в присутствии HSO₃F. ВФ сополимеризуется с многими мономерами (тетрафторэтиленом, винилиденфторидом, гексафторпропиленом и другими галогенолефинами, этиленом, пропиленом, изобутиленом, винилацетатом, стиролом и др.) [6].

Одним из основных промышленных способов получения ВФ является газофазное гидрофторирование ацетилен. Катализаторы для этого способа получают на основе γ -Al₂O₃, AlF₃ и солей ртути. По данным [30] наибольшей активностью и устойчивостью обладают катализаторы, полученные обработкой γ -Al₂O₃ фтористым водородом. Гидрофторирование рекомендуется проводить при температуре около 300°C. Показано, что реакция присоединения HF к ацетилену с получением ВФ необратима вплоть до 300—320°C, а реакция присоединения HF с образованием 1,1-дифторэтана обратима при температуре выше 220—250°C.

При использовании катализатора, состоящего из смеси 90% γ -Al₂O₃ и 10% Cd (BF₄)₂, обработанной фтористым водородом, при 300—340°C выход ВФ составляет 90—93% [31]. Описан способ получения ВФ над AlF₃ при 250—400°C с конверсией C₂H₂ и выходом CH₂CHF около 90% [32].

Гидрофторирование ацетилен в присутствии солей ртути проводится при более низкой температуре (100—150°C), выход, как правило, составляет 60—80% [33]. Процесс существенно улучшается при использовании специальной аппаратуры [34]. Превращение ацетилен в CH₂=CHF доведено до

97—99%, а срок службы катализатора увеличен до 2100 ч. Разработаны методы получения ВФ из 1,1-дифторэтана (ДФЭ) [35], который образуется при гидрофторировании ацетилен или винилхлорида. По одному варианту ДФЭ смешивают с ацетиленом, пропускают над катализатором при 200—400°C и получают ВФ, по другому — ДФЭ подвергают дегидрофторированию при 250—300°C в присутствии катализаторов.

Следующий метод основан на получении 1,1-фторхлорэтана из винилхлорида и фтористого водорода. Гидрофторирование ведет при 0—15°C в присутствии олеума или фторсульфоновой кислоты; 1,1-дифторэтан подвергают пиролизу при 500—700°C и времени контакта (продолжительность пребывания в печи) 2—30 с [36].

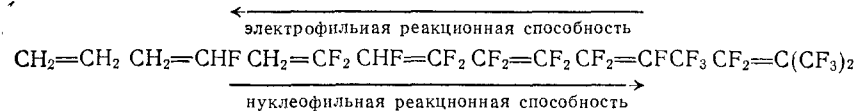
Для получения полимеров ВФ должен быть очищен от примесей и особенно от ацетилен. От большинства примесей удается избавиться ректификацией. Для глубокой очистки ВФ от ацетилен предложены следующие методы: гидрирование ацетилен [35], обработка селективным растворителем (диметилформамидом, диметилсульфоксидом и др.) [37], дистилляция с добавлением CO₂ или CHF₃ [38], а также обработка растворами солей меди или ртути [39].

ВИНИЛИДЕНФТОРИД

Винилиденфторид (ВДФ) при обычной температуре и атмосферном давлении — бесцветный газ без запаха. Основные физические константы ВДФ приведены в табл. I.1—I.3 и на рисунке.

Реакционная способность ВДФ ниже, чем у ТФХЭ и ТФЭ. ВДФ на воздухе не окисляется, но легко бромруется и достаточно легко сополимеризуется с этиленом, трифторхлорэтиленом, тетрафторэтиленом, гексафторпропиленом, винилфторидом, перфторалкилвиниловыми эфирами и др. [16, с. 279, 280]. Гомополимеризация ВДФ протекает значительно труднее, чем ТФЭ.

ВДФ проявляет как нуклеофильную, так и электрофильную реакционную способность [40]. Ряд сравнительной активности фторолефинов в ионных реакциях выглядит следующим образом:



Эти данные хорошо совпадают с результатами измерения химических сдвигов ¹³C фторэтиленов (табл. I.4): атом углерода слабее экранирован в CF₂ и сильнее CH₂-группе ВДФ.

Основным методом получения ВДФ является пиролиз 1,1,1-дифторхлорэтана. Показано [41], что при 600—700°C в

ТАБЛИЦА 1.4

Химические сдвиги ^{13}C фторэтиленов
относительно этилена (в м. д.)

Мономер	Группа		
	CH_2	CHF	CF_2
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	0	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHF}$	+24,0	-24,94	—
$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	+58,22	—	-38,22
$\text{CHF}=\text{CF}_2$	—	+2,20	-25,24
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	—	—	-21,20

трубчатом реакторе из сплава хрома и никеля распад $\text{CH}_3-\text{CF}_2\text{Cl}$ протекает одновременно с отщеплением хлористого водорода и получением ВДФ. Эта реакция практически необратима. Пиролиз $\text{CH}_3-\text{CF}_2\text{Cl}$ протекает с высоким выходом (90%) при почти полной конверсии $\text{CH}_3-\text{CF}_2\text{Cl}$.

В результате отщепления фтористого водорода попутно образуется $\text{CH}_2=\text{CFCl}$ (1—2%). Реакция распада $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ описывается уравнением:

$$K = 2,53 \cdot 10^{12} e^{-26821/T}$$

Для получения $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ используют реакцию взаимодействия винилиденхлорида с фтористым водородом в присутствии SnCl_4 при повышенных температуре и давлении. Другим методом получения $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ служит реакция хлорирования 1,1-дифторэтана, получаемого из ацетилена и фтористого водорода. Описаны методы прямого получения ВДФ из 1,1-дифторэтана воздействием хлора при высоких температурах [42]. Известны другие методы получения ВДФ [43]: каталитическое разложение CH_3-CF_3 при повышенных температурах; газофазное фторирование винилиденхлорида фтористым водородом при 250—350°C над солями Al или Cr.

Особого внимания заслуживает последний метод в связи с его простотой и высокой селективностью.

ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕН

Гексафторпропилен (ГФП) при обычной температуре и атмосферном давлении — бесцветный газ без запаха. Основные физические константы приведены в табл. I.1, I.2.

ГФП вступает в различные реакции присоединения, свойственные олефинам. К нему могут быть присоединены H_2 , Cl_2 , Br_2 , HF , HCl , HBr [44]. В присутствии щелочей спирты и меркаптаны легко реагируют с ГФП с образованием моногидроперфторпропилакиловых эфиров и аналогичных аддуктов при

соединения меркаптанов, причем в отличие от реакций с пропиленом в этих реакциях водород присоединяется к центральному атому углерода [45]. Показано, что атомы фтора CF_3 -группы ГФП, в противоположность перфторалкилам, обладают значительной подвижностью. Линейные димеры и тримеры могут быть получены каталитическим воздействием на ГФП галогенидов щелочных металлов или тетра (*N*, *N*-диметиламино)этилена в диметилацетамиде [46]. Циклические димеры были получены при нагревании ГФП при 254°C при аутогенном давлении ГФП [47]. При нагревании ГФП до 600°C он разлагается, образуя $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ и $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$ [48]. Окислением ГФП кислородом или перекисью водорода может быть получена окись ГФП, ценное сырье для синтеза перфтор (алкоксивиниловых) эфиров [49]. В жестких условиях окисление идет до SO_2 и CF_3COF .

ГФП не склонен к самопроизвольной гомополимеризации и в отличие от ТФЭ не представляет особой опасности при хранении и транспортировании. ГФП сополимеризуется с ВДФ, ВФ, ТФЭ и смесью ТФЭ и этилена. Химические свойства ГФП и других фторолефинов обобщены в работах [50].

Основным способом получения ГФП является пиролиз ТФЭ, который осуществляется при 700—900°C в трубках из хромо-никелевых сплавов. На первой стадии из ТФЭ образуется перфторциклобутан C_4F_8 по гомогенной реакции второго порядка с константой скорости $K = 16,5 \cdot 10^{10} e^{-13234/T}$. Реакция начинается уже при 300°C [51]. Образование ГФП идет по реакциям:



Распад C_4F_8 является реакцией первого порядка с константой $K = 3,9 \cdot 10^{16} e^{-39753/T}$ [52]. При температуре выше 600°C ГФП образует высокотоксичное соединение — перфторизобутилен по реакции полуторного порядка. Скорость распада ГФП выражается уравнением:

$$dC_{\text{C}_3\text{F}_6}/dt = 1,5 C_{\text{C}_3\text{F}_6}^{1,5} \cdot 3,4 \cdot 10^{10} e^{-26670/T}$$

Недостатком метода получения ГФП пиролизом ТФЭ является образование большого количества побочных продуктов, таких, как C_4F_8 , C_2F_6 , $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, твердые полимеры и др. Для повышения выхода ГФП предложен ряд приемов по проведению пиролиза ТФЭ.

Пиролиз при пониженном давлении [около 13,3 кПа (100 мм рт. ст.)] и 750—850°C приводит к увеличению выхода ГФП до 81,5% при степени превращения ТФЭ 55,8% [53]. Пиролиз смеси ТФЭ и высших фторуглеродов $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$, $\text{C}_{n+3}\text{F}_{2(n+3)}$, $\text{C}_{n+3}\text{F}_{2(n+2)}$, где $n = 1-10$, дает выход ГФП около 100% при степени превращения ТФЭ близкой к 20% и 98% — при степени превращения 33,3% [54]. Температура пиролиза 700—900°C, давление 1,35—437,6 кПа (0,0136—4,42 кгс/см²).

время контакта 5 с, мольное отношение ТФЭ и высших фторуглеродов 1:0,05.

Предложен пиролиз ТФЭ и C_4F_8 или их смеси в адиабатических условиях в присутствии избытка перегретых водяных паров при 700—900 °С, продолжительности контакта 0,48 с и степени превращения 50,5% [55]. Для предотвращения полимеризации к ТФЭ добавляют 3—10% CHF_2Cl или CHF_3 , в результате образуются HCl и HF — ингибиторы полимеризации [56]. Аналогичное действие оказывает введение HCl и HF в зону охлаждения продуктов пиролиза при температуре реакционных газов не ниже 500 °С. При температуре пиролиза 780 °С и степени превращения ТФЭ 75,6% суммарный выход ГФП и C_4F_8 составляет 92,2%. Пиролиз ТФЭ в отсутствие HCl или HF приводит к получению пиролизата, содержащего 0,188% полимера, и снижению выхода до 88,3%. Введение HCl или HF в сочетании с разбавлением ТФЭ двуокисью углерода позволяет снизить токсичность продуктов пиролиза и увеличить выход ГФП до 90,2% при степени превращения ТФЭ 68,3%. Пиролиз осуществляется в трубках из сплава инконель при 700—900 °С, давлении 69,3—198 кПа (0,75—2,0 кгс/см²), продолжительности времени контакта 1 с, отношении ТФЭ: CO_2 от 1:1 до 25:1.

ГФП может быть получен при пиролизе ПТФЭ [57], а также декарбоксилированием при 400—650 °С $CF_3CF_2CF_2COOH$ [58]. Описаны методы получения ГФП пиролизом $CF_3CHClCF_3$, CHF_3 , CF_2Cl_2 [59], сопиролизом CHF_2Cl с CF_3CHFCI и $CF_2=CFCI$ с CHF_3 [60].

Для получения сополимеров ГФП должен быть тщательно очищен, особенно если он используется для синтеза перфторированных полимеров. В целях безопасности ГФП прежде всего освобождают от высокотоксичного перфторизобутилена, используя его высокую реакционную способность [50], например, окисляя водным или ацетоновым раствором $KMnO_4$. Отделение от остальных примесей, как правило, производится ректификацией. Очистка от водородсодержащих непредельных примесей, которые, как и в случае полимеризации ТФЭ, имеют наибольшее влияние на качество полимера, может осуществляться экстрактивной ректификацией с полярными растворителями, обработкой серной или фторсульфоновой кислотами или другими химическими реагентами [19].

ЛИТЕРАТУРА

1. Renfrew M. M., Lewis E. E. Ind. Eng. Chem., 1946, v. 38, p. 870—877; Ruffo, Breitschneider O. Z. anorg. Chem., 1933, Bd. 210, S. 173—179.
2. Stull D. R. Ind. Eng. Chem., 1945, v. 39, p. 517—540.
3. Oliver G. D. J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5719.
4. Коринько В. А. и др. «Успехи химии», 1970, т. 39, № 1 с. 94—111.
5. Freon. Techn. Bull. DuPont, B-2, 1966.
6. Циклис Д. С. и др. ЖФХ, 1967, т. 41, № 9, с. 2195.
7. 3,3,3-Трифторпропен, 3,3,4,4,4-пентафторбутен, 3,3,4,4,5,5,5-гептафторпентен. Получение, свойства, применение. Обзор. М., НИИТЭХИМ, 1976.

8. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V 13. New York — London, 1970, p. 656.
9. Henne A. L., Waalkes T. P. J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, p. 496.
10. Encyclopedia of Chemical Technology. V. 9. 2nd Ed., Kirk — Othmer, 1966, p. 754, 755.
11. Пат. ФРГ 1261499, 1964.
12. Пат. США 3041317, 1960; 3560568, 1968.
13. Gallant R. W. Hydrocarbon Process, 1968, v. 47, № 3, p. 89.
14. Волохович Н. Е. и др. ЖФХ, 1966, т. 40, № 1, с. 268—270. Hamilton I. M. The Organic Fluorochemicals Industry. In: M. Stacey e. a. Advances in Fluorine Chemistry, 1963, № 3.
15. Шенард У., Шарпс К. Органическая химия фтора. Пер. с англ. Под ред. И. Л. Кнунянца. М., «Мир», 1972, 480 с.
16. Вацулик П. Химия мономеров. Т. 1. Пер. с чешск. Под ред. И. Л. Кнунянца. М., ИЛ, 1960, 738 с.
17. Rajczkowski A., Spoor J. W. Chem. a. Ind. (London), 1964, v. 16, p. 659; англ. пат. 931587, 1963.
18. Banks R. E. e. a. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 1962, v. 1, p. 262.
19. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., «Мир», 1967, 328 с.
20. Панишин Ю. А. ЖФХ, 1966, т. 40, с. 2226—2230.
21. Пат. США 322107, 1965; англ. пат. 1034894, 1966. Япон. пат. 33046, 1970.
22. Vecchio M. e. a. J. Fluor. Chem., 1974, v. 4, № 2, p. 117; пат. США 3632834, 1968. Дяткин Б. Л. Журн. ВХО им. Менделеева, 1971, т. 16, № 1, с. 89—93.
23. Пат. ФРГ 1256636, 1961.
24. Vecchio M. Hydrocarbon Process., 1973, v. 52, № 8, p. 97; пат. США 3591646, 3541165, 1963.
25. Пат. США 2697124, 2684873, 1954; 3043889, 1962.
26. Пат. США 2774798, 1956; пат. ФРГ 1139868; 1955; 1088046, 1961.
27. Haskins C. W., Tarrant P. P. Ind. Chem., 1951, v. 43, p. 1253; пат. США 2566807, 1951; авт. свид. СССР 166674, 1963; 170962, 1964.
28. Myers R. Z. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, № 8, p. 1783—1785; Waillat T. Chim. et Ind., 1958, v. 80, № 4, p. 429.
29. Pople I. A., Gordon M. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4253—4261.
30. Падерский Ю. А. и др. «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, № 3, с. 506—512.
31. Усманов Х. У. и др. Известия вузов. Химия и хим. технол., 1973, т. 16, № 1, с. 77—79.
32. Пат. США 317884, 3377395, 1965; 3395187, 1968; пат. США 3624167, 1971; 3829513, 1974; Япон. пат. 7202, 1968; 2409, 1973.
33. Англ. пат. 1032518, 1966; фр. пат. 3224408, 1963; пат. США 3129156, 1964.
34. Пат. ФРГ 1259329, 1968; 1768543, 1971.
35. Пат. США 3317619, 1967; англ. пат. 1064276, 1064278, 1967.
36. Пат. США 3414627, 1968; англ. пат. 1020716, 1966; пат. ФРГ 1270034, 1968.
37. Пат. ФРГ 1191804, 1965; пат. США 3230692, 1965; англ. пат. 990805, 1965.
38. Япон. пат. 42620, 1973; пат. США 3620830, 1971; пат. ФРГ 1901414, 1969.
39. Япон. пат. 26843, 1968; 21607, 1971; Усманов Х. У. и др. ЖПХ, 1968, т. 41, № 1, с. 218.
40. Кнунянц И. Л., Полищук В. Р. «Успехи химии», 1975, т. 44, с. 685.
41. Панишин Ю. А., Панишина Н. Г. ЖФХ, 1970, т. 44, № 6, с. 1396—1399.
42. Авт. свид. СССР 216699, 1966.
43. Фтористый винилиден, получение, свойства, применение. Обзор патентной и журнальной литературы за 1963—77 гг. М., НИИТЭХИМ, 1976; пат. США 3444251, 3456025, 1969; 3723549, 1973.
44. Кнунянц И. Л., Фокин А. В. Изв. АН СССР. ОХН, 1952, № 2, с. 261.
45. Кнунянц И. Л., Щекотихин А. И., Фокин А. В. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 2, с. 282.
46. Пат. США 2918501, 1959; 2983764, 1961.

47. Hauptschein M., Tainberg A. H., Braid M. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 842—845; пат. США 3316312, 1967.
48. Maluta R. A. J. Phys. Chem., 1968; v. 8, p. 3054—3056.
49. Пат. США 3180895, 1965; 3291843, 1966; Lenzi M., Mele A. Nature, 1965, v. 205 (4976), p. 1104—1105.
50. Кнунянц И. Л., Полищук В. Р. «Успехи химии», 1976, т. 45, с. 1139; Успехи химии фтора. Т. III—IV. Л., «Химия», 1970, с. 255—334.
51. Lacher, Tompkin, Park. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 1, p. 1693.
52. Atkinson B. A. J. Chem. Soc., 1957, № 5, p. 2086.
53. Пат. США 2758138, 1956.
54. Пат. США 2970176, 1961.
55. Пат. США 3446858, 1964.
56. Пат. США 690398, 1967; 261629, 1972.
57. Фокин А. В., Косырев Ю. М. Хим. пром., 1960, № 3, с. 10.
58. Пат. США 688167, 1959.
59. Пат. США 3022357, 1962; канад. пат. 681810, 1961.
60. Пат. ГДР 43244, 1964; англ. пат. 1011494, 1964.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГОМОПОЛИМЕРЫ

Гомополимеры фторолефинов получают свободнорадикальной полимеризацией с применением различных неорганических и органических инициаторов или при иницировании излучениями высоких энергий. В качестве неорганических инициаторов применяют преимущественно персульфаты или редокс-системы на их основе, в качестве органических — галогенированные диацильные перекиси, эфиры пероксидикарбоновых кислот, полимерные перекиси. В течение ряда лет существовало мнение, что фторолефины не полимеризуются в присутствии катализаторов типа Циглера — Натта. В начале 1960-х гг. появились публикации о полимеризации фторолефинов с металлорганическими соединениями. При этом были получены полимеры невысокой молекулярной массы с выходом 10—20%. Практического значения этот способ полимеризации фторолефинов, по-видимому, не получил.

Фторолефины при комнатной температуре представляют собой газообразные продукты, вследствие чего их полимеризацию осуществляют под давлением. При этом необходимо соблюдение следующих условий: применение мономеров особо высокой степени чистоты, максимально возможное отсутствие в полимеризуемой среде кислорода, исключение попадания в реакционную среду смазок, применяемых для уплотнения сальника мешалки реактора, и других загрязнений, осуществление полимеризации в реакторах из нержавеющей стали. В общих чертах наиболее распространенная методика проведения полимеризации сводится к следующему: в чистый реактор загружают воду (или другую инертную среду), реактор продувают азотом и вакуумируют, после чего вводят мономер. Иницирующую систему и другие компоненты добавляют до или после загрузки мономера. Полимеризацию проводят при заданных температуре и давлении с перемешиванием реакционной среды. После окончания полимеризации полимер промывают и сушат (при получении дисперсии полимер, в случае необходимости, выделяют коагуляцией).

Из основных фторолефинов наиболее высокой скоростью в процессах свободнорадикальной полимеризации обладает ТФЭ, наименьшей — ТФХЭ и в особенности ГФП (рис. II.1). Ниже

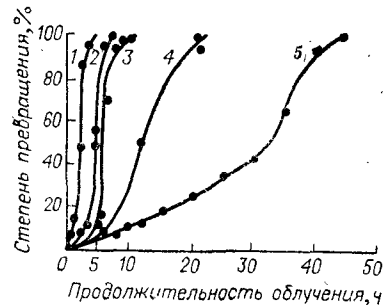


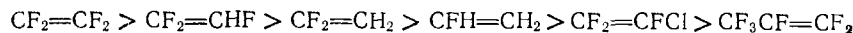
Рис. II.1. Кинетические кривые радиационной полимеризации фторолефинов:
1 — тетрафторэтилен; 2 — трифторэтилен;
3 — винилиденфторид; 4 — винилфторид; 5 — трифторхлорэтилен.
Условия полимеризации: мощность дозы излучения 0,1 Вт/кг (10 рад/с); температура 20 °С, в случае тетрафторэтилена — 78 °С.

приведены скорости полимеризации фторолефинов при различных дозах излучения (степень превращения 100%) [1]:

	Доза излучения, МДж/кг (Мрад)	Скорость полимеризации, %/ч
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	0,0011 (0,11)	28,5
$\text{CF}_2=\text{CHF}$	0,0028 (0,28)	12,5
$\text{CF}_2=\text{CH}_2$	0,0032 (0,32)	11,1
$\text{CFH}=\text{CH}_2$	0,0072 (0,72)	5,0
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	0,0158 (1,58)	2,3
$\text{CF}_2=\text{CFClCF}_3$	2,5 (250)	0,007 *

* Степень превращения 40%.

Скорость полимеризации убывает в следующем ряду фторолефинов:



Очень высокую скорость полимеризации ТФЭ объясняют сильным уменьшением электронной плотности π -связи вследствие наличия в ТФЭ четырех расположенных симметрично отрицательных атомов фтора. Эти зависимости в основном совпадают с данными, полученными при химическом инициировании. Значения реакционной способности Q и полярности e (константы Алфрея — Прайса) указанных мономеров приведены ниже [2]:

	Q	e
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	0,049	+1,22
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	0,020	+1,48
$\text{CF}_2=\text{CFClCF}_3$	0,002	+1,8
$\text{CF}_2=\text{CH}_2$	0,03	-0,5
$\text{CFH}=\text{CH}_2$	0,010	-0,8
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	0,015	-0,20

ТФЭ отличается не только наиболее высокой скоростью полимеризации, но и способностью образовывать полимеры особо высокой молекулярной массы, достигающей значений десятков миллионов. Молекулярная масса остальных фторсодержащих полимеров может колебаться в пределах $8 \cdot 10^4$ — $6 \cdot 10^5$.

ТАБЛИЦА II. 1

Кристаллографические и термодинамические данные гомополимеров [3]

Полимер	Модификация, сингония	Периоды элементарной ячейки, Å (nm)			Конформация	ΔH_m , кДж/моль (ккал/моль)	ΔS_m , Дж/(моль·°С) [кал/(моль·°С)]
		a	b	c			
Политетрафторэтилен	Триклинная (ниже 20 °С)	5,59 (0,559)	5,59 (0,559)	16,88 (1,688)	$C_{13/6}$	6,21 (1,46)	10,25 [2,44]
	Гексагональная (выше 20 °С)	5,66 (0,566)	—	19,50 (1,950)	$C_{15/7}$	5,44 (1,30)	9,11 [2,17]
Политрифторхлорэтилен	Гексагональная Триклинная	6,5 (0,65) 6,34 (0,634) 6,42 (0,642)	—	35 (3,5) 35 (3,5) 42,2 (4,22)	$C_{14/1}$ $C_{17/1}$	5,02 (1,20)	10,46 [2,49]
	Ромбическая Гексагональная *	8,57 (0,857) 4,93 (0,493)	4,95 (0,495) 4,93 (0,493)	2,52 (0,252) 2,53 (0,253)	TT	7,54 (1,80)	16,25 [3,87]
Повинилиденфторид	Моноклиная (α)	9,60 (0,960)	5,00 (0,500)	4,65 (0,465)	TGTG'	—	—
	Ромбическая (β)	8,60 (0,860)	4,97 (0,497)	2,57 (0,257)	T+T-	6,70 (1,60)	14,99 [3,57]
Политрифторэтилен	Моноклиная (γ)	8,75 (0,875)	4,88 (0,488)	5,14 (0,514)	T+T-	6,40 (1,527)	13,65 [3,25]
	Ромбическая Гексагональная **	9,60 (0,960) 5,63 (0,563)	5,62 (0,562) 5,63 (0,563)	2,50 (0,250) 6,75 (0,675)	T+T- $C_{3/1}$	6,91 (1,65)	14,78 [3,52]

* См. [4].
** См. [5].

Конформация молекул фторсодержащих гомополимеров определяется содержанием в них атомов фтора или хлора. Полностью галогенированные политетрафторэтилен (ПТФЭ), политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ) и полигексафторпропилен* (ПГФП) имеют спиральную конформацию. Политрифторэтилен (ПТрФЭ), содержащий только один атом водорода, сохраняет спиральную конформацию. Поливинилиденфторид (ПВДФ), содержащий два атома фтора при одном углеродном атоме и два атома водорода при другом, по конформации занимает промежуточное положение между полимерами на основе перфтор- и нефторированных олефинов; молекулы его имеют как спиральную конформацию (α -форма), так и конформацию плоского зигзага (β -форма). Конформация поливинилфторида

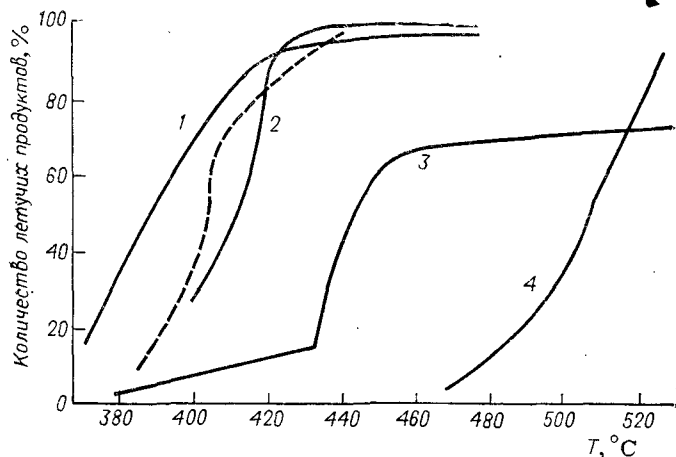


Рис. II. 2. Влияние температуры на термостойкость фторированных полиолефинов (—) и полиэтилена (---): 1—ПВФ; 2—ПТрФЭ; 3—ПВДФ; 4—ПТФЭ

(ПВФ), содержащего только один атом фтора, напоминает плоскую зигзагообразную конформацию полиэтилена.

Все гомополимеры фторолефинов — кристаллические продукты (табл. II. 1) [3]. Наиболее кристалличны ПТФЭ и ПТФХЭ (степень кристалличности порошкообразных полимеров после полимеризации 92—95%).

Особенности структуры перфторированной цепи ПТФЭ и необычайно высокие значения молекулярной массы обуславливают выдающуюся термостойкость и теплостойкость этого полимера, значительно более высокую, чем у остальных гомополимеров. По термостойкости (рис. II. 2) полимеры можно расположить в следующий ряд: ПТФЭ > ПВДФ > ПТФХЭ >

* Полученный стереоспецифической полимеризацией.

> ПТрФЭ > ПВФ. Температуры полураспада и энергии активации полимеров приведены ниже [6, с. 142—174]:

	Температура полураспада, °C	Энергия активации, кДж/моль (ккал/моль)
Поливинилфторид	389	—
Полиэтилен	406	301 (72)
Политрифторэтилен	413	—
Поливинилиденфторид	446	201 (48)
Политрифторхлорэтилен	411 *	234,5 (56)
Политетрафторэтилен	509	337 (80,5)

* Температура разложения определена методом дифференциально-термического анализа.

Основными продуктами пиролиза ПТФЭ являются мономеры (ТФЭ, ГФП), а водородсодержащих полимеров — смесь низкомолекулярных полимеров и HF. При пиролизе ПТФХЭ образуются преимущественно низкомолекулярные полимеры и мономер.

По отношению к ионизирующим излучениям наиболее стойкими являются водородфторсодержащие полимеры, у которых под влиянием излучений преобладают процессы структурирования. ПТФЭ и ПТФХЭ при γ -облучении легко деструктируют.

ПТФЭ отличается также выдающейся (среди карбоцепных полимеров) теплостойкостью и наилучшими низкотемпературными свойствами (табл. II. 2). Электрические свойства ПТФЭ уникальны. Присущие ему низкие значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь практически не зависят от температуры и частоты. Замена в симметричном звене ТФЭ фтора на атом хлора или 1—3 атома водорода приводит к появлению полярности и, как следствие, к резкому снижению температуры плавления, ухудшению электрических свойств, особенно у водородсодержащих полимеров, и к появлению у последних растворимости. Полное экранирование углеродного скелета наиболее электроотрицательными атомами фтора обуславливает необычно высокую для полимеров химическую устойчивость к агрессивным средам. Среди других рассматриваемых полимеров наилучшей химической стойкостью обладает ПТФХЭ, наименьшей — ПВФ. ПТФХЭ обладает также наиболее низкой проницаемостью к водяному пару, газам и жидкостям, в том числе агрессивным.

ПТФЭ в области температур от комнатной до примерно 150°C имеет существенно более низкую прочность, чем ПТФХЭ, ПВДФ и ПВФ (рис. II. 3), и значительно меньшую твердость (табл. II. 2). Это преимущество исчезает при температурах, приближающихся к температурам плавления полимеров (у ПТФХЭ значительно ниже, т.е. при 100°C). Наличие у ПТФЭ полностью фторированной оболочки при жесткой цилиндрической конформации цепи приводит к слабым межмолекулярным взаимодействиям, низкой когезии, что облегчает скольжение цепей относительно друг друга и обуславливает

Показатели	ПТФЭ	ПТФХЭ	ПВФ	ПВДФ	ПТрФЭ
Плотность, г/см ³	2,15—2,25	2,08 *—2,16	1,38—1,40	1,76—1,77	1,98—2,00
Показатель преломления n_D^{20}	1,375	1,43	1,45—1,46	1,42	1,37
Температура, °С					
плавления	327	210—225	190—198	170—180	195—210
стеклования	127	Около 50	—180	—33	31
разложения	Выше 425	Выше 320	Выше 220	Выше 330	Выше 300
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,252 [0,22]	0,23 [0,20]	—	0,35 [0,30]	—
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·°С) [кал/(г·°С)]	1,05 [0,25]	0,92 [0,22]	—	1,38 [0,33]	—
Температурный коэффициент линейного расширения, °С ⁻¹	25·10 ⁻⁵	6—10·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁵	8,5—12·10 ⁻⁵	—
Температура тепловой деформации [под давлением 0,46 МПа (4,6 кгс/см ²)], °С	130—140	126	—	150	—
Твердость					
по Бригеллю, МПа (кгс/мм ²)	30—40 (3—4)	100 *—130 (10—13)	100—120 (10—12)	130—150 (13—15)	24 (2,4)
по Роквеллу	58	111—115	—	110	—
по Шору (шкала D)	55—59	76—80	—	—	—
Стойкость к истиранию, мг/1000 циклов	—	4,8—7,5 *	23	9,3	—
Коэффициент трения по стали	0,05	0,30	0,15—0,30	0,14—0,17	—
Критическое поверхностное натяжение, мН/м или дин/см	18,5	31	28	25	22
Диэлектрическая проницаемость					
при 10 ³ Гц	1,9—2,2	2,7—2,8	5,0—5,5	7—9	7,8—8,1
при 10 ⁶ Гц	1,9—2,2	2,3—2,6	8,5—9,9	6—7	8—9
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	Выше 10 ¹⁸ —10 ²⁰	10 ¹⁸	10 ¹³ —10 ¹⁴	10 ¹³ —10 ¹⁴	10 ¹⁴ —10 ¹⁵
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом·см	Выше 10 ¹⁷	10 ¹⁷	—	—	—
Тангенс угла диэлектрических потерь	Ниже 0,0001	0,024	0,009	0,02	0,022
при 10 ³ Гц	Ниже 0,0001	0,01	0,02	0,19	0,08
Электрическая прочность, МВ/м или кВ/мм	25—27	20—25	25	14—16	16—18
при толщине образца 2 мм	40—80	130—180	130—140	—	—
при толщине образца 100 мкм	250—700	Выше 360	—	60	—
Дугостойкость, с	0,00	0,00	0,05—0,1	Ниже 0,1	Ниже 0,1
Волопоглощение за 24 ч, %	6,3·10 ⁻¹⁵ —12,6·10 ⁻¹⁵	1,81·10 ⁻¹⁶ —3,00·10 ⁻¹⁶	—	9,87·10 ⁻¹⁵	—
Влагопроницаемость, кг/(с·м·Па)	[3·10 ⁻⁸ —6·10 ⁻⁹]	[0,86·10 ⁻¹⁰ —1,43·10 ⁻¹⁰]	—	[4,7·10 ⁻⁹]	—
Температура эксплуатации, °С	260	150	110—150	150	150
максимальная	—269	—196	—70	—60	<—60
Разрушающее напряжение, МПа (кгс/см ²)	14—35 (140—350)	30 *—40 (300—400)	50—60 (500—600)	40—60 (400—600)	18—27 (180—270)
при растяжении	12 (120)	200—250 (2000—2500)	—	90—100 (900—1000)	—
при сжатии	11—18,5 (110—185)	60—80 (600—800)	80—90 (800—900)	80—100 (800—1000)	17—22 (170—220)
при изгибе					

* Закаленные образцы.

Показатели	ПТФЭ	ПТФХЭ	ПВФ	ПВДФ	ПТрФЭ
Относительное удлинение при разрыве, %	250—500	20—200 *	100—300 *	20—300 *	300—500
Модуль упругости, МПа	410 (4 100)	1 340—1 580 (13 400—15 800)	2 000 (20 000)	1 000—1 600 (10 000—16 000)	—
при растяжении	700 (7 000)	1 500 (15 000)	—	1 200—1 400 (12 000—14 000)	—
при сжатии	470 *—850 (4 700 *—8 500)	1 160 *—1 450 (11 600 *—14 500)	—	1 500—1 700 (15 000—17 000)	400 (4 000)
при изгибе	125 **	20—160 *	Выше 100	160—190	125 **
Ударная вязкость, кДж/м ² или кгс·см/см ²	Не горит	Не горит	Самозатухает	Не горит	Не горит
Горючесть	95,0	—	22,6	43,7	—
Кислородный индекс, %	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная
Атмосферостойкость	Хорошие	Хорошие	Хорошие	Хорошие	Хорошие
Грибо- и тропикостойкость	0,02 (2)	0,24 (24)	0,32 (32)	1 (100)	—
Радиационная стойкость, МДж/кг (Мрад)	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая
Способность к механической обработке к окраске	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная

* Закаленные образцы.
** Образцы не разрушаются.

исключительно низкий коэффициент трения ПТФЭ (см. табл. II.2), низкие адгезионные свойства, хладотекучесть даже при относительно небольших нагрузках (рис. II.4).

Из-за высокой вязкости расплава [10^{10} Па·с (10^{11} П) при $370—380^{\circ}\text{C}$] и неспособности давать истинные расплавы ПТФЭ не перерабатывается обычными для термопластов методами. Этот недостаток, наряду с высокой ползучестью под нагрузкой (хладотекучестью), мягкостью и низкой радиационной стойкостью, удалось преодолеть синтезом других фторсодержащих

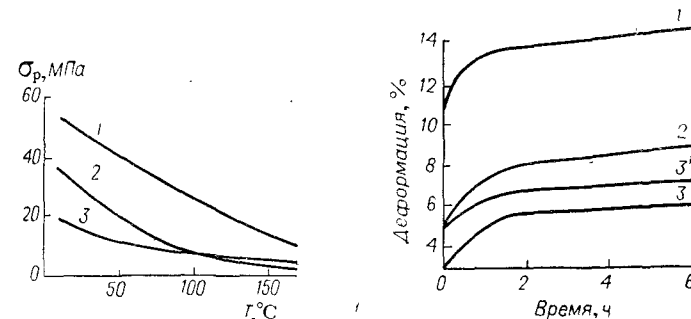


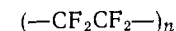
Рис. II.3. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении гомополимеров от температуры:
1—ПВДФ, 2—ПТФХЭ; 3—ПТФЭ

Рис. II.4. Кривые ползучести гомополимеров при статической нагрузке 10 МПа (100 кгс/см²) и температуре 100°C (данные И. К. Ярцева и А. К. Пугачева):

1—ПТФЭ; 2—ПТФХЭ; 3, 3'—ПВДФ (соответственно фторопласт-2 и 2М).

гомополимеров и в особенности сополимеризацией ТФЭ с другими фторолефинами в отдельных случаях без ухудшения основных выдающихся свойств ПТФЭ.

ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН



Политетрафторэтилен (ПТФЭ) выпускают под техническими названиями фторопласт-4, фторопласт-4Д (СССР); тефлон, галон (США), сорефлон (Франция), полифлон (Япония); альгофлон (Италия); хостафлон (ФРГ), флюон (Англия).

Получение

Высокую активность ТФЭ в реакциях полимеризации обуславливает необыкновенно низкая энергия раскрытия двойной связи [168 кДж/моль (40 ккал/моль)]. Однако до открытия Планкеттом в 1938 г. самопроизвольной полимеризации ТФЭ даже не предполагали возможности получения полимеров ТФЭ. Удивительные свойства политетрафторэтилена и легкость полимеризации ТФЭ привели к тому, что первое

опытно-промышленное производство ПТФЭ было освоено в США фирмой «Дюпон» в 1946 г.

ТФЭ легко полимеризуется по радикальному механизму в присутствии любых источников радикалов. Диапазоны возможных температуры и давления полимеризации широки (от -150 до 200°C и давление от нескольких сотен паскаль до 10^6 МПа).

Катионная полимеризация ТФЭ практического значения не имеет. Анионная полимеризация, очевидно, невозможна из-за склонности растущего карбаниона к присоединению протона и вероятности выделения иона фтора. Полимеризация ТФЭ может осуществляться как суспензионным, так и эмульсионным способами. Особый интерес представляют способы получения низкомолекулярного ПТФЭ, что связано как с особенностями этого метода полимеризации, так и с тем, что свойства и назначение такого полимера принципиально отличаются от таковых для высокомолекулярного ПТФЭ.

Суспензионная полимеризация. Обычно применяемый процесс суспензионной полимеризации ТФЭ осуществляется в воде при умеренной температуре $15-80^{\circ}\text{C}$ и давлении до $3,5$ МПа (до 35 кгс/см 2). Предпочтителен инициатор персульфат аммония [7]. Для снижения температуры полимеризации вместе с персульфатом используются бисульфит натрия и соли двухвалентного железа.

Высокая прочность связи $\text{C}-\text{F}$ в ПТФЭ [около $460,5$ кДж/моль (около 110 ккал/моль)] и еще более высокая прочность этой связи в ТФЭ [$485,7$ кДж/моль (116 ккал/моль)], а также высокая чистота применяемых при полимеризации мономера и среды, позволяют почти полностью исключить как передачу цепи, так и обрыв цепи за счет диспропорционирования. В связи с нерастворимостью ПТФЭ и растущих макрорадикалов в воде обрыв цепи в результате рекомбинации радикалов также мало вероятен. Таким образом, при минимальном количестве инициатора можно получать полимер с рекордно большой молекулярной массой (10^7 и более).

Типичные рецептуры [в ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) воды] и режим полимеризации ТФЭ приведены ниже [8]:

Вода (обескислороженная)	10^5
Персульфат аммония	2
Сульфит натрия	3
Сульфат железа(II)	1
Давление в реакторе, МПа (кгс/см 2)	$0,8$ (8)
Температура начала полимеризации, $^{\circ}\text{C}$	10
Продолжительность полимеризации, ч	5

Давление в реакторе поддерживается постоянным (за счет подпитки ТФЭ).

С начала 1940-х гг. до середины 1970-х гг. опубликован ряд патентов на усовершенствованные способы получения ПТФЭ. Рекомендуются такие иницирующие системы, как H_2O_2 , диалкильные и диалкильные перекиси, различные окислительные

системы [9], перфтордиалкильные перекиси и перфторполиперекиси [10], активированные фтором металлы [11]. Для придания гидрофильности полимеру полимеризацию ТФЭ проводят в присутствии перфтороксикетонов [12]. Неорганические кислоты и буферные добавки могут изменять pH среды от 2 до 9 [13]. В патенте [14] показано, что в муравьиной, уксусной и неорганических кислотах высокомолекулярный ПТФЭ может быть получен при низких температурах. Тонкодисперсный ПТФЭ образуется при введении небольших добавок перфторэмульгаторов [15].

Суспензионный ПТФЭ из-за высокой вязкости расплава перерабатывается специальными методами, поэтому стремятся получить полимер с максимальной молекулярной массой (больше 10^7). Такая особенность позволяет в определенных пределах варьировать условия полимеризации (температуру, давление), а не придерживаться строго определенных параметров.

Полимер при суспензионной полимеризации получается в виде рыхлых гранул диаметром от 1 до 6 мм. Гранулы имеют пористость до 80% и из-за несмачиваемости полимера в основном плавают на поверхности воды. Для получения пригодных к переработке порошков гранулы измельчают в воде и сушат. Обычные марки ПТФЭ представляют собой порошки с размером частиц $50-500$ мкм, насыпной плотностью $0,2-0,8$ г/см 3 и удельной поверхностью $2-4$ м 2 /г. Производство электроизоляционной пленки, изготовление тонких листов и получение других прецизионных изделий требуют применения более тонких по дисперсности порошков. Такие порошки позволяют получать изделия с высокими физико-механическими свойствами, малой усадкой, минимальной пористостью, размерной стабильностью и гладкой поверхностью. Они незаменимы для приготовления наполненных композиций ПТФЭ с графитом, стеклом, коксом и другими наполнителями. Порошки с размером частиц $10-50$ мкм [16] получают измельчением обычного порошка на струйных мельницах. Удельная поверхность таких порошков доходит до 5 м 2 /г.

Указанные марки ПТФЭ представляют собой легко комкующиеся порошки, они не обладают сыпучестью и не могут быть использованы для автоматических методов переработки. Для придания сыпучести порошкам ПТФЭ разработаны различные способы гранулирования. Гранулы можно получить при интенсивном механическом перемешивании порошка в воде, в галогенсодержащих органических средах (C_2Cl_4 , CHCl_3 , CCl_4 и др.) или в эмульсии воды с органическими жидкостями (бензин, гексан, октан и др.) [17]. Гранулирование осуществляется и при сухом перемешивании [18]. Известны способы получения порошка с хорошей сыпучестью путем добавления трифтортрихлорэтана в воду при полимеризации ТФЭ [19]. Сыпучие марки ПТФЭ могут быть получены как из чистого ПТФЭ, так и из его композиций.

При полимеризации происходит налипание полимера на стенки реактора и мешалку. В результате затрудняется чистка реактора. Установлено, что налипание ПТФЭ уменьшается за счет снижения давления ТФЭ при полимеризации [20]. Целесообразно также использовать эмалированные реакторы. В этом случае для предотвращения разрушения стеклоэмали необходимо связывать образующийся при полимеризации ион фтора в устойчивые соединения. Для исключения налипания можно покрывать стенки реактора окисью алюминия [21], а в патенте [22] предлагается обклеивать внутреннюю поверхность реактора шпоном из дуба. Предотвращать налипание ПТФЭ особенно необходимо при создании реакторов большого объема, когда механическая чистка их затруднена.

Органические растворители при получении высокомолекулярного ПТФЭ, как правило, не используются, так как, во-первых, они имеют высокую стоимость, а во-вторых, в их присутствии снижается молекулярная масса ПТФЭ из-за развития реакции передачи цепи на растворитель. В работе [23] показано, что при полимеризации ТФЭ под действием γ -облучения в таких соединениях, как CF_2Cl_2 , CHF_2Cl , $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, передача цепи идет в основном за счет отрыва атома фтора. Это странное на первый взгляд протекание реакции передачи цепи может быть объяснено, исходя из зависимости прочности связей $\text{C}-\text{F}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ от содержания фтора в молекуле растворителя. При увеличении содержания фтора и уменьшении содержания хлора в молекуле фторхлорметана возрастает прочность связи $\text{C}-\text{F}$ [24], а прочность связи $\text{C}-\text{Cl}$ наоборот несколько падает:

	Прочность связи $\text{C}-\text{F}$, кДж/моль (ккал/моль)	Прочность связи $\text{C}-\text{Cl}$, кДж/моль (ккал/моль)
CCl_4	—	327,8 (78,3)
CFCl_3	469,3 (112,1)	325,3 (77,7)
CF_2Cl_2	472,7 (112,9)	322,8 (77,1)
CF_3Cl	479,8 (114,6)	320,3 (76,5)
CF_4	485,7 (116,0)	—

Следовательно, передача атома хлора от фторхлорсодержащего органического соединения к перфторалкильному растущему макрорадикалу в ряде случаев термодинамически невыгодна, а передача атома фтора — термодинамически предпочтительна. Энергия отрыва атома фтора от $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ радикалом $\sim \text{CF}_2$ составляет всего 18,0 кДж/моль (4,3 ккал/моль). Подобные закономерности наблюдаются и для других фторуглеводородов. Отсюда следует, что содержание хлор- и водородсодержащих предельных фторуглеводородов в ТФЭ может приводить к снижению молекулярной массы ПТФЭ.

Высокомолекулярный ПТФЭ (молекулярная масса $9 \cdot 10^6$) в среде $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ можно получить при низкой температуре (от -30 до 10°C) [25].

В органических средах получают низкомолекулярные марки ПТФЭ. Твердые воскоподобные теломеры ТФЭ нашли широкое применение в различных областях техники. Основным методом получения таких полимеров является теломеризация ТФЭ в среде $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ под действием свободнорадикального инициатора и в присутствии активного телогена [26]. Теломеризация проводится при $75-200^\circ\text{C}$, давлении 1,5—4,5 МПа ($15-45 \text{ кгс/см}^2$) и содержании в реакционной смеси (на 1 моль ТФЭ) 0,1—0,6 моль телогена (метилциклогексан, метиловый спирт, простые эфиры, амины, серусодержащие соединения и др.), 1,7—1,5 моль $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, концентрации инициатора (перекись трет-бутила и др.) 0,05—1,3%. Для получения ПТФЭ с заданной молекулярной массой необходимо тщательно контролировать соотношение компонентов. При повышенных температурах в реакцию теломеризации вступает и $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$.

Предложен ряд методов получения низкомолекулярных полимеров ТФЭ в среде углеводородов в присутствии галогенсодержащих телогенов и телогенов с функциональными группами [27]. В процессе теломеризации по основному способу получается суспензия низкомолекулярного ПТФЭ в $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ с концентрацией твердого вещества 5—25% (масс.). Средний размер частиц 4—5 мкм, температура плавления $225-320^\circ\text{C}$, молекулярная масса $10^3-3 \cdot 10^4$.

Такой ПТФЭ используется в виде дисперсий в $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, сухих порошков или аэрозолей в смеси CF_2Cl_2 и CFCl_3 .

Низкомолекулярный ПТФЭ можно получить путем γ -облучения порошка суспензионного или эмульсионного ПТФЭ и последующего его измельчения [28, 29]. Доза излучения 5 Мрад, последний размер частиц после измельчения 1—3 мкм. Этот способ представляет большой интерес для переработки отходов ПТФЭ.

Полимеризация ТФЭ в массе протекает быстро, но она не применяется в промышленности из-за опасности бурного развития процесса и возможности взрыва. При полимеризации ТФЭ выделяется большое количество теплоты [$169,6 \pm 2,5$ кДж/моль ($40,5 \pm 0,6$ ккал/моль)] [30]. Известно, что ТФЭ при повышенной температуре и давлении может самопроизвольно разлагаться со взрывом. Разложение ТФЭ чаще всего наблюдается при проведении полимеризации, но может происходить при транспортировании и хранении ТФЭ, если будут нарушены установленные правила.

Реакция разложения ТФЭ $\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow \text{C} + \text{CF}_4$ протекает с выделением большого количества теплоты [266,3 кДж/моль (63,6 ккал/моль)]. ТФЭ не способен взрываться при атмосферном давлении, но взрывается с увеличивающейся силой по мере повышения давления [30]. Расчет показывает, что при взрыве азобообразного ТФЭ [исходное давление 1,0—1,5 МПа ($10-15 \text{ кгс/см}^2$) и комнатная температура] давление в замкнутом объеме может возрасти примерно в 8—10 раз.

Ниже приведены результаты опытов по взрывному разложению ТФЭ в различных сосудах [31]:

Исходная плотность ТФЭ, г/см ³	0,07	0,6	0,8	1,1
Содержание жидкого ТФЭ, %	0	50	70	100
Давление после взрыва в сосудах различного объема, МПа (кгс/см ²)				
0,24 л	12,41 (126,6)	165,5 (1681)	303,4 (3093)	482,6 * (4921)
38,8 л	5,51 (56,2)	55,2 (562,5)	137,9 * (1406)	

* Сосуд разорвался.

Сосуд объемом 38,8 л имел мембрану площадью сечения 80,82 см², рассчитанную на давление 3,74 МПа (37,4 кгс/см²). Приведенные данные показывают, что при взрыве газообразного ТФЭ при умеренном давлении 1,5 МПа (15,5 кгс/см²) возрастание давления в замкнутом сосуде происходит в 8 раз, а при наличии мембраны с площадью сечения 2,1 см² на 1 л реакционного объема, наполненного ТФЭ, увеличение давления составило всего 3,6 раза. Большую опасность представляет взрыв ТФЭ в сосуде, заполненном в значительной степени жидким ТФЭ. Даже наличие мембраны диаметром 100 мм в реакторе объемом 38,8 л не обеспечивает необходимой эвакуации продуктов разложения, давление возрастает выше 100 МПа (1000 кгс/см²), и реактор разрушается.

Основная причина взрывного разложения ТФЭ при полимеризации — это местные перегревы, связанные с трудностью отвода теплоты в крупных агломератах ПТФЭ при суспензионной полимеризации ТФЭ. При эмульсионной полимеризации ТФЭ, где практически исключены локальные перегревы, взрывное разложение ТФЭ происходит чрезвычайно редко. Замечено, что вероятность взрыва резко возрастает при попадании в ТФЭ воздуха. По данным [31], для обеспечения безопасности при полимеризации ТФЭ содержание кислорода должно быть меньше 0,002% (об.).

Проведение суспензионной полимеризации в воде позволяет достаточно эффективно отводить выделяющуюся при полимеризации теплоту. В связи с тем, что вода не участвует в реакциях передачи цепи при радикальной полимеризации виниловых мономеров, осуществление полимеризации в воде позволяет, применяя чистые мономер и другие компоненты, получать ПТФЭ с высокой молекулярной массой.

Эмульсионная полимеризация. Эмульсионный метод полимеризации ТФЭ был разработан и осуществлен в промышленности на десять лет позднее, чем суспензионный способ. Он позволяет получать водные дисперсии ПТФЭ, пригодные для нанесения пленочных покрытий, пропитки субстратов, а также для получения тонкодисперсного порошка, способного перерабатываться

в готовые изделия экструзией из паст (смесь порошка ПТФЭ с углеводородами).

Эмульсионный способ, предложенный в первых патентах, подвергся значительному изменению и усовершенствованию. Полимеризация проводится в присутствии небольших количеств ионогенных поверхностно-активных веществ (солей перфторкарбоновых кислот), водорастворимых инициаторов и стабилизаторов дисперсии (парафиновые углеводороды или фторхлоруглероды).

Ниже приведены типичные рецептуры (в кг) и режим эмульсионной полимеризации [32]:

Вода (обескислороженная)	150
Парафин	7,5
Персульфат аммония	0,0025
Перфтороктаноат аммония	0,225
Объем реактора, л	300
Температура полимеризации, °С	70
Давление, МПа (кгс/см ²)	1 (10)

В процессе полимеризации давление и температуру поддерживают постоянными. В зависимости от применяемого инициатора (персульфат аммония, перекись янтарной кислоты, перекись дисукцинила, перекись водорода) [33] температуру полимеризации поддерживают в пределах от 30 до 90 °С, давление от 0,8 до 35 МПа (от 8 до 35 кгс/см²). В качестве эмульгаторов кроме солей перфторкислот могут использоваться соли: $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_4\text{COONH}_4$; $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{COONH}_4$, где $n = 3 - 5$; $\text{H}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{A}$, где А — ионная гидрофильная группа [34]. Предпочтителен перфтороктаноат аммония. Нефторированные диспергирующие агенты неприменимы в качестве эмульгатора вследствие участия водорода в реакциях передачи цепи и ингибирования процесса. Содержание эмульгатора в реакционной среде всегда значительно ниже критической концентрации мицеллообразования (0,68%) [33]. При высоких содержаниях эмульгатора образующиеся частицы полимера имеют вытянутую форму и плохо экструдированы. В связи с этим для исключения коагуляции дисперсии при малом содержании эмульгатора вводят стабилизатор.

В качестве стабилизаторов предложены различные, жидкие в условиях полимеризации, углеводороды (октадекан, цетан, парафиновое масло, парафины и др.) [34], а также фторхлорсодержащие углеводороды (CCl_4 , CHCl_3 , CHF_2Cl , $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ и др.) и перфторуглеводороды [35]. Как указывалось в разделе суспензионной полимеризации, частично фторированные органические соединения способны обрывать цепи за счет передачи фтора на растущий полимерный радикал. Поэтому при применении в качестве стабилизатора, например, $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ предпочтительно проведение полимеризации при пониженной температуре.

Эмульсионный процесс в отличие от суспензионного чувствителен почти ко всем изменениям параметров полимеризации и

составу полимеризуемой смеси. Неправильно подобранный режим полимеризации может привести к потере экструзионной способности полимера и снижению качества покрытий, получаемых из водных дисперсий. Важное значение для перерабатываемости полимера имеет форма дисперсных частиц, образующихся при полимеризации. Необходимо, чтобы частицы имели эллипсоидную форму близкую к сферической.

В работе [36] показано, что форма частиц, как и молекулярная масса, зависят от условий полимеризации: дозы облучения, продолжительности полимеризации и содержания эмульгатора ($C_7F_{15}COONH_4$). При содержании эмульгатора 1,5—2% образуются фибриллы диаметром 20—60 нм (200—600 Å), молекулярная масса при этом составляет 10^5 — $5 \cdot 10^5$. При концентрации эмульгатора 0,5% образуется смесь стержнеобразных и сферических частиц с диаметром 0,1 мкм, а молекулярная масса в зависимости от продолжительности полимеризации колеблется в пределах $9 \cdot 10^5$ — $1,3 \cdot 10^7$.

Вероятно, под действием γ -облучения происходит деструкция эмульгатора, и образующиеся активные молекулы обрывают цепи. На основании этих исследований предложен процесс получения дисперсного ПТФЭ с молекулярной массой до $2 \cdot 10^7$, заключающийся в полимеризации ТФЭ под действием различного рода излучений в присутствии углеводородных стабилизаторов, но без применения эмульгатора. Концентрация дисперсии составляет 50 г/л.

При химической и фотосенсибилизированной перекисью водорода эмульсионной полимеризации [33] содержание перфтор-эмульгатора не влияет на молекулярную массу полимера, форма же частиц, как и в случае радиационной полимеризации, сильно зависит от концентрации эмульгатора.

Для регулирования формы частиц предложены различные приемы: введение катионов металлов (Zn^{2+}), использование эмульгаторов на основе окисей ГФП и ТФЭ, непрерывная подача в реактор эмульгатора в количестве, обеспечивающем покрытие 60% поверхности частиц ПТФЭ эмульгатором [37].

Средний размер частиц, обычно получаемых при эмульсионной полимеризации ТФЭ, составляет 0,25 мкм. В ряде случаев для ускорения нанесения покрытий и других назначений целесообразно использовать дисперсии с более крупными частицами. Основным методом получения таких дисперсий является введение затравки заранее приготовленной дисперсии [38]. Исходная смесь перед полимеризацией должна содержать примерно 1% коллоидного ПТФЭ. Готовая дисперсия, синтезированная с использованием затравки, имеет частицы с размером 0,3—0,5 мкм. Для увеличения устойчивости дисперсий с укрупненными частицами добавляют небольшое количество [0,0005—0,0015% (масс.)] антикоагулянтов (терпеновых углеводородов) перед полимеризацией или после достижения степени превращения 7—10% вводят обычные или фторированные анионогенные ПАВ [39].

Этот прием позволяет получить дисперсии с содержанием ПТФЭ 30%.

Для улучшения экструзионной способности (особенно при использовании червяков с высокой степенью сжатия) разработаны и применяются в промышленности методы модификации ПТФЭ небольшими количествами сомомера. В основном для этих целей используется ГФП; подобное действие оказывают перфтор(алкилвиниловые) эфиры. Экструзионную способность улучшают также такие вещества, как CH_3OH , CCl_4 , $CHCl_3$, введение которых на заключительной стадии полимеризации замедляет процесс. При использовании для модификации ГФП целесообразно проведение полимеризации на первой стадии с персульфатом аммония, а на второй — с перекисью янтарной кислоты [40]. Содержание ГФП в модифицированном ПТФЭ составляет 0,1% (мол.). Модифицированные марки эмульсионного ПТФЭ особенно пригодны для получения тонкостенной изоляции проводов и трубок малого диаметра. Для эмульсионной полимеризации ТФЭ, так же как и для суспензионной, требуется высокая чистота всех компонентов. Вода должна быть не только обессолена, но и очищена от следов органических соединений и растворенного кислорода. Особенно тщательно ТФЭ необходимо очищать от водородсодержащих непредельных соединений, а также от других примесей. Стабилизаторы (парафин, парафиновое масло) не должны содержать соединений с нестабильными связями C—H, способных при полимеризации к реакциям обрыва или передачи цепи.

Дисперсия ПТФЭ содержит от 15 до 40% ПТФЭ и может быть использована для получения порошка или концентрированной дисперсии. В первом случае дисперсию разбавляют водой до концентрации 10% и коагулируют механическим перемешиванием. Порошок отделяют от воды и сушат до влажности менее 0,05%. Агломераты порошка имеют размер 500 мкм, удельную поверхность 10—12 м²/г, насыпную плотность 0,45 г/см³. Во втором случае дисперсию концентрируют до 50—60% и стабилизируют неионогенными ПАВ (например, марки ОП-7). Концентрирование дисперсии может осуществляться центрифугированием, электродекантацией, упариванием и фазовым разделением.

Предпочтительен способ концентрирования дисперсии ПТФЭ электродекантацией, заключающейся в том, что под действием постоянного электрического тока отрицательно заряженные частицы полимера движутся в направлении к аноду с образованием концентрата и отделением водной фазы [41, с. 222].

Процесс концентрирования методом электродекантации может быть осуществлен в непрерывном режиме.

На основе эмульсионного ПТФЭ могут быть получены безводные органозолы. Самые тонкие органозолы образуются при отгонке воды из смеси водных дисперсий и органического растворителя (метилизопропил- или изобутилкетона и др.).

нерастворимого или плохо растворимого в воде и образующего с водой азеотропную смесь. Лучшие результаты дает использование смеси водных дисперсий ПТФЭ и сополимера ТФЭ с ГФП [42]. По мере отгонки азеотропной смеси воды и растворителя последний возвращают в дисперсию с таким расчетом, чтобы безводный органоэоль содержал 25% (масс.) полимера. Для стабилизации органоэоль обрабатывают в шаровой мельнице. Размеры диспергированных частиц в органоэоле близки к размерам полимера в исходной водной дисперсии (0,1—0,3 мкм). Такие органоэоли могут применяться для получения пленок, пропитки тканей и бумаги и других назначений. Они незаменимы для изготовления композиций со смолами, недопускающими присутствия воды (эпоксидные, полиимидные и др.).

Радиационная полимеризация. Кроме суспензионной и эмульсионной полимеризации ТФЭ в воде под действием химических инициаторов наиболее подробно изучена полимеризация ТФЭ, активированная γ -излучением. Радиационная полимеризация, которая вначале сильно заинтересовала химиков в связи с высоким радиационно-химическим выходом ПТФЭ и потенциальной возможностью повышения чистоты полимера и улучшения его свойств, не оправдала надежд исследователей. Этим методом не удалось получить полимер, существенно превосходящий по свойствам ПТФЭ, синтезированный при химическом иницировании, а иногда качество радиационного ПТФЭ было ниже [43]. Поэтому, а также в связи с необходимостью больших затрат на проведение процесса, радиационная полимеризация ТФЭ до сих пор не реализована в промышленности.

Многочисленные исследования в области радиационной полимеризации позволили накопить обширный материал и сделать важные для понимания закономерностей полимеризации ТФЭ и других фторсодержащих олефинов обобщения [44]. Полимеризация изучалась в твердом, жидком и газообразном состояниях ТФЭ. Особенности полимеризации под действием γ -излучения являются:

1) высокий выход ПТФЭ [при 20°C и мощности дозы 0,1 Вт/кг (10 рад/с) составляет $7 \cdot 10^6$ моль на $1,6 \cdot 10^{-17}$ Дж (100 эВ) и является наибольшим для всех известных в настоящее время радиационно-химических реакций];

2) длительный эффект последствия;

3) высокая скорость постполимеризации.

В жидком ТФЭ при -100°C и выше, а также в газообразном ТФЭ реакция протекает в гетерогенных условиях по радикальному механизму. При температуре близкой к температуре плавления ТФЭ процесс частично осуществляется по ионному, а полимеризация в твердой фазе — по катионному механизму [45]. Энергия активации при -130°C составляет 10,5—12,6 кДж/моль (2,5—3 ккал/моль), в области около -100°C 20,9—23,0 кДж/моль (5—5,5 ккал/моль), вблизи температуры плавления 29,3 кДж/моль (7 ккал/моль).

Механизм радиационной полимеризации ТФЭ еще более сложный, чем механизм полимеризации при химическом иницировании, так как на скорость процесса оказывают влияние продукты радиолитического распада [1]. При мощности дозы излучения 0,06 Вт/кг (6 рад/с) в газовой фазе скорость возрастает в интервале температур 40—70°C, а энергия активации составляет 9,6 кДж/моль (2,3 ккал/моль). При повышении температуры от 70 до 90°C скорость падает [энергия активации равна 78,5 кДж/моль (18,7 ккал/моль)], что объясняется действием ингибиторов, образующихся в результате радиационно-химических превращений.

Фотополимеризация ТФЭ представляет особый интерес в связи с возможностью получения тончайших пленок для электроизоляции деталей микроэлектронных установок. Такие пленки получают при температуре 0—200°C и давлении 1,33—101 кПа (10—760 мм рт. ст.), а в ряде случаев — менее 0,4 кПа (3 мм рт. ст.), путем облучения УФ-светом с длиной волны 180—240 нм [46]. Температура плавления полимера 330°C.

Кинетика и механизм полимеризации. Изучение кинетики и механизма суспензионной полимеризации ТФЭ в воде представляет собой очень сложную задачу. Независимо от условий полимеризации уже на начальной стадии роста макрорадикала образуется твердая фаза полимера, и на протяжении всего процесса полимеризация носит ярко выраженный гетерогенный характер [47]. Иницирование полимеризации осуществляется в водном растворе, где в результате взаимодействия радикалов инициатора с растворенным ТФЭ начинается рост молекулы полимера. За счет дифильности макрорадикалов происходит агрегация молекул с образованием нерастворимых частиц полимера, которые в дальнейшем и становятся центрами полимеризации. Образующиеся частицы имеют рыхлую структуру и из-за несмачиваемости ПТФЭ водой всплывают на поверхность. Их поры заполнены мономером, и полимеризация в дальнейшем протекает непосредственно в газовой фазе с резко возрастающей скоростью. Первая гомогенная стадия полимеризации непродолжительная и длится секунды или доли секунды.

Наиболее детально изучена кинетика полимеризации ТФЭ в воде при давлении ниже атмосферного. Определены константы элементарных актов роста и обрыва цепи, а также выведено уравнение для общей скорости полимеризации под действием персульфата аммония при 40—70°C и давлении до 101 кПа (760 мм рт. ст.) [48].

Зависимость скорости от продолжительности полимеризации характеризуется небольшим нестационарным участком, после чего она остается постоянной до значительной степени превращения мономера. На стационарном участке во всем изученном интервале температур сохраняется линейная зависимость скорости от концентрации ТФЭ. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора носит сложный характер

(рис. II.5). При невысокой концентрации инициатора (до максимума на кривых) наблюдается линейная зависимость v от $C_{ин}$. Для этих концентраций инициатора получены выражения для общей скорости полимеризации и констант роста и обрыва цепи, в л/(моль·с):

$$v = 7,6 \cdot 10^{10} e^{-8705/T} C_M C_{ин}^{1/2}$$

$$k_p = 2,2 \cdot 10^3 e^{-654/T}$$

$$k_o = 1,8 \cdot 10^2 e^{-100,6/T}$$

Рассчитаны средняя степень полимеризации и время жизни макрорадикалов:

$$\bar{P} = 6,77 \cdot 10^{-6} e^{7498/T} C_M C_{ин}^{-1/2}$$

$$\tau = 1,6 \cdot 10^{-9} e^{8152/T} C_{ин}^{-1/2}$$

В работах [47, 49] предложена модель гетерогенной полимеризации, основанной на предположении, что обрыв цепи осуществляется за счет рекомбинации радикалов, активные концы которых сближаются за счет присоединения звеньев мономера. В режиме постполимеризации кинетика может быть описана с помощью одной константы роста цепи. Однако экспериментальную проверку выведенных уравнений нельзя считать завершённой, поскольку полученные значения константы роста цепи имеют большой разброс. Энергия активации роста цепи при гетерогенной полимеризации ТФЭ близка к 37—12 кДж/моль (9—3 ккал/моль).

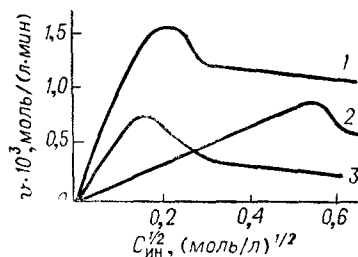


Рис. II.5. Зависимость скорости полимеризации ТФЭ от концентрации инициатора:

1—60 °C, $C_M = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

2—40 °C, $C_M = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

3—60 °C, $C_M = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Полимеризация ТФЭ в воде при давлении 0,1 МПа (10 кгс/см²) и выше под действием персульфата аммония изучена недостаточно. Найдено [50], что в области низких концентраций инициатора (около $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) порядок реакции по мономеру равен 3, а при высоких — изменяется от 1 до 3.

Изучение полимеризации ТФЭ в растворе CHF_2Cl , CF_2Cl_2 , $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ под действием γ -излучения в интервале температур от -30 до 10°C [23] выявило следующие закономерности. $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ и CF_2Cl_2 оказывают сенсibilизирующее действие в образовании свободных радикалов и увеличивают скорость полимеризации по сравнению с полимеризацией в массе. CHF_2Cl оказывает обратное влияние. Константу скорости роста цепи можно рассчитать из выражения $k_p = 3,6 \cdot 10^{10} e^{-5887/T}$.

Высокая скорость полимеризации объясняется большим значением k_p и необычайно низкой константой обрыва цепи путем

бимолекулярной рекомбинации растущих полимерных радикалов [$18 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ при 0°C в $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$], что на 6 порядков меньше соответствующих констант для стирола, метилметакрилата, винилхлорида.

Ниже приведены энергии активации и константы скорости реакций макрорадикалов CF_2 с различными растворителями (в формуле растворителя слева показан атом, реагирующий с макрорадикалом [23]):

	E , кДж/моль (ккал/моль)	k_p , л/(моль·с)
$\text{H}-\text{CF}_2\text{Cl}$	45,6 (10,9)	1,0
$\text{Cl}-\text{CHF}_2$	23,9 (5,7)	$1,4 \cdot 10^4$
$\text{F}-\text{CHFCl}$	19,7 (4,7)	$9,0 \cdot 10^4$
$\text{Cl}-\text{CFCICF}_2\text{Cl}$	87,5 (20,9)	1,0
$\text{F}-\text{CFCICFCl}_2$	61,1 (14,6)	$4,2 \cdot 10^8$
$\text{F}-\text{CCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	18,0 (4,3)	$1,2 \cdot 10^{13}$
$\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$	28,9 (6,9)	1,0
$\text{F}-\text{CFCI}_2$	26,8 (6,4)	2,5

Кинетика эмульсионной полимеризации ТФЭ также мало изучена. Под действием γ -облучения полимеризация протекает со скоростью, пропорциональной мощности дозы в степени 0,8. Молекулярная масса образующегося при этом полимера уменьшается с увеличением концентрации эмульгатора [51]. Фотополимеризация под действием света с длиной волны 253,7 нм в присутствии перекиси водорода, перфтороктаноата аммония, при 20°C и давлении 1,1 МПа (11 кгс/см²) протекает с индукционным периодом примерно 3 мин [33]. Скорость полимеризации пропорциональна концентрации перекиси водорода в степени 0,61, что свидетельствует о преобладающем влиянии бимолекулярного обрыва растущих полимерных цепей. Степень полимеризации практически не зависит от концентрации перекиси (в области $2 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-2} моль/л). В области концентрации перфтороктаноата аммония 0,5—1,0% (масс.) скорость полимеризации резко увеличивается, возрастает также и степень полимеризации. Выше критической концентрации мицеллообразования (0,68%) скорость полимеризации пропорциональна концентрации эмульгатора в степени 0,71, а степень полимеризации — в степени 0,7. Соотношение между скоростью полимеризации или степенью полимеризации и концентрацией эмульгатора при фотосенсибилизированной перекисью водорода полимеризации практически совпадает с таковым при химическом иницировании и отличается от него при радиационной эмульсионной полимеризации.

Молекулярная масса и структура

Молекулярная масса ПТФЭ впервые была определена с помощью меченой серы (^{35}S), введенной в полимер при иницировании полимеризации окислительно-восстановительной системой $\text{Fe}^{3+} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ [52]. Косвенно молекулярная масса M может быть определена по теплоте кристаллизации, поскольку скорость

кристаллизации из расплава и степень кристалличности охлажденных образцов зависит от M . Наиболее широко применяемый метод оценки M ПТФЭ основан на зависимости плотности спеченных образцов от M , вытекающей из указанной выше связи степени кристалличности и M , и различия в плотностях кристаллических и аморфных областей (рис. II.6). Для этого метода требуется учитывать пористость образца. Истинная плотность может быть определена по ИК-спектру (по полосе поглощения 12,8 мкм). Плотность кристаллического ПТФЭ при 23°C, найденная экстраполяцией зависимости плотности от степени кристалличности, равна $2,304 \pm 0,006$ г/м³. Рентгеноструктурный анализ дает результаты ниже, чем ИК-спектроскопия, на 5 и на

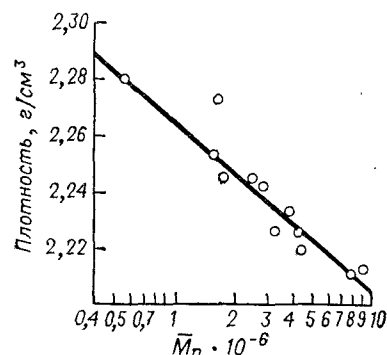


Рис. II.6. Зависимость плотности ПТФЭ от молекулярной массы.

10% при степени кристалличности 90 и 50% соответственно. Для промышленных образцов ПТФЭ $\bar{M}_n = 4 \cdot 10^5 - 10^7$. ПТФЭ с $M = 10^6$ и более может быть получен только при использовании ТФЭ высокой степени чистоты. Глубокая очистка ТФЭ, который, как правило, производится на том же заводе, что и ПТФЭ, необходима для синтеза полимера не только с высокой молекулярной массой, но и не содержащего в основной цепи никаких других атомов кроме С и F. Введение в цепь таких атомов, как Н и Cl, снижает термостойкость полимера. Наличие, например, атомов водорода в полимерной цепи при 370—390°C (при температуре переработки) приводит к отщеплению HF и последующему разрыву цепи, снижающему M полимера и ухудшающему свойства готовых изделий. Поэтому присутствие в ТФЭ незначительных количеств таких примесей, как трифторэтилен, которые легко сополимеризуются с ТФЭ, может влиять на качество изделий.

Расчетным путем можно оценить, что при содержании водородсодержащих непредельных примесей менее $10^{-5}\%$ свойства ПТФЭ практически сохраняются; а в присутствии $10^{-4}\%$ примесей и больше возможно существенное ухудшение качества полимера. Предельные фторорганические соединения, содержащие водород или хлор, как было показано в предыдущих разделах, могут обрывать цепи. Допустимые количества конкретных соединений должны устанавливаться экспериментально.

Молекулярная масса эмульсионного ПТФЭ несколько ниже, чем суспензионного, и достигает $2,5 \cdot 10^6 - 3,5 \cdot 10^6$. Это связано с более высокой температурой полимеризации, другой, по сравнению с суспензионной полимеризацией, инициирующей системой, коллоидной формой частиц полимера, поверхность

которых смачивается водой за счет сорбции ПАВ, и наличием стабилизатора (углеводорода), способного участвовать в реакциях передачи цепи. При эмульсионной полимеризации под действием γ -облучения, как уже отмечалось, продукты радиолиза перфторэмульгатора снижают M [51]. Зависимость $\bar{M}_n$ от концентрации $C_7F_{15}COONH_4$ и условий полимеризации, приведены в (табл. II.3) [51].

ТАБЛИЦА II.3

Влияние эмульгатора на выход и молекулярную массу ПТФЭ

Содержание эмульгатора, %	Начальное давление, МПа (кгс/см ²)	Выход полимера *, г/л	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$
0	2,8 (28,0)	75,3	270
0	2,9 (29,5)	47,5	2000 **
0,2	2,9 (29,0)	59,0	120
0,5	3,0 (30,0)	52,3	62
1,3	3,15 (31,5)	77,4	12
1,6	3,15 (31,5)	72,9	13
2,0	3,05 (30,5)	52,1	10

* Температура полимеризации 25°C; продолжительность 90 мин (при содержании эмульгатора 2% — 60 мин); мощность дозы ионизации $6,16 \cdot 10^{-2}$ Вт/кг ($2,2 \cdot 10^4$ рад/ч); стабилизатор — гексадекан.

** Температура полимеризации 70°C.

Степень кристалличности ПТФЭ непосредственно после полимеризации высокая (93—98%). Температура плавления такого полимера 342°C (на 15°C выше температуры плавления образцов, хоть раз подвергшихся спеканию) [53, с. 630]. При повторном спекании температура плавления ПТФЭ уже не меняется.

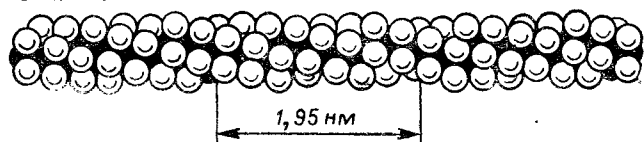
Степень кристалличности спеченного ПТФЭ колеблется от 50 до 70% и зависит как от молекулярной массы, так и от скорости охлаждения образцов. При быстром охлаждении (закалке) получаются образцы с минимальной степенью кристалличности. Для эмульсионного ПТФЭ степень кристалличности спеченных образцов может достигать 70—85%. Максимальная скорость кристаллизации наблюдается при 310—315°C.

Молекула ПТФЭ в кристаллическом состоянии имеет форму спирали (рис. II.7). Такую форму молекула принимает в связи с тем, что атомы фтора имеют большой ван-дер-ваальсов радиус и при плоской зигзагообразной конформации, как у полиэтилена, не укладываются на длине 0,254 нм (2,54 Å), соответствующей расстоянию между двумя атомами углерода, разделенными третьим атомом. Поворот каждой связи С—С от плоского расположения примерно на 17° увеличивает это

расстояние до 0,27 нм (2,7 Å), что близко к удвоенному ван-дер-ваальсову радиусу фтора 0,28 нм (2,8 Å). Угол между связями С—С составляет 116° [54].

Рентгеноструктурный анализ ПТФЭ показывает, что кристаллическая структура претерпевает два обратимых перехода при 19 и 30 °С. Ниже 19 °С повторяющееся звено состоит из 6 витков и 13 групп CF_2 , спираль укладывается в триклинную решетку. При 19—30 °С спираль слегка раскручивается и состоит из 7 витков и 15 групп CF_2 , образуя гексагональную упаковку. Выше 30 °С спираль становится нерегулярно закрученной, но вплоть до температуры плавления в кристаллической области сохраняется гексагональная упаковка цепи [55]. Ниже

Выше 19 °С



Ниже 19 °С

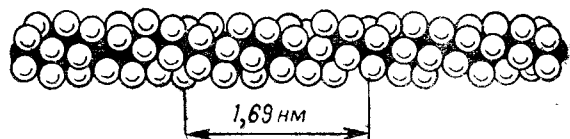


Рис. II. 7. Модель цепи ПТФЭ.

На рисунке приведены размеры элементарной ячейки.

19 °С расстояние между повторяющимися звеньями цепи 1,688 нм (16,88 Å), а периодичность в направлении, перпендикулярном к оси цепи, 0,559 нм (5,59 Å) при 0 °С. Выше 19 °С решетка (при 25 °С) имеет размеры: $a = 0,565$ нм (5,65 Å), $c = 1,95$ нм (19,50 Å) [56, с. 68].

Вычисленный из параметров элементарной ячейки коэффициент молекулярной упаковки линейно уменьшается от 0,66 до 0,60 в кристаллических и от 0,58 до 0,46 для аморфных областей при изменении температуры от 20 до 320 °С [57]. Такое различие указывает на большую подвижность молекул в аморфной фазе и большее температурное расширение аморфных областей.

В расплаве форма молекулярных цепей практически не изменяется и сохраняется высокая упорядоченность структуры. Расплав ПТФЭ имеет чрезвычайно низкую прочность и не проявляет каучукоподобных свойств [58]. Это указывает на высокую жесткость молекулы ПТФЭ. Для ПТФЭ характерна низкая энтропия плавления 6,07 Дж/моль (1,45 кал/°С) [59, с. 368].

Определяющую роль в конфигурации цепи в кристаллическом ПТФЭ играют внутримолекулярные, а не межмолекулярные силы взаимодействия [60], спиральная структура упаковки-

вается некомпактно. О малой кинетической гибкости молекулы ПТФЭ свидетельствует такое специфическое испытание, как удар пулей [58]. ПТФЭ разлетается на мелкие осколки, как стекло, тогда как полиэтилен претерпевает пластическое течение.

Благодаря закручиванию углеродной цепи и большому ван-дер-ваальсову радиусу фтора молекула ПТФЭ образует почти идеальный цилиндр с плотной внешней оболочкой из атомов фтора. Именно таким строением молекулы объясняется уникальная химическая стойкость и многие другие свойства ПТФЭ. Жесткая стержнеобразная конфигурация молекулы обуславливает очень низкий коэффициент трения, хладотекучесть, высокую пластичность ПТФЭ при низких температурах.

Кристаллические области ПТФЭ содержат длинные ленты шириной от 0,2 до 1 мкм, состоящие из параллельных полос, перпендикулярных длинной оси ленты [58]. При медленном охлаждении образца образуются широкие ленты, при быстром охлаждении — более узкие. Цепи молекул ПТФЭ расположены вдоль полос, длина полимерной цепи в десятки раз превышает ширину лент, что указывает на складывание молекул ПТФЭ. Сферолитная структура, типичная для всех кристаллических полимеров, для ПТФЭ совершенно нехарактерна. Данные по условиям выращивания сферолитов и их морфология обобщены в [56, с. 259—265]. Сферолиты ПТФЭ в сравнении с другими термопластичными полимерами являются более дефектными и рыхлыми [61].

Морфология дисперсных частиц ПТФЭ, получаемых эмульсионной полимеризацией, изучена в работах [62, 63]. Причиной, определяющей морфологию этих частиц, является структура мицелл, которая зависит от природы и концентрации эмульгатора. При содержании эмульгатора в воде 2% образуются типичные фибриллы с диаметром 20 нм (200 Å). Эмульсионный ПТФЭ с высокой молекулярной массой получается в виде эллипсоидальных частиц, состоящих из согнутых лент, которые, в свою очередь, образуются из ламелей, изогнутых вокруг себя. Фибриллы представляют собой пучок вытянутых кристаллов (молекулярные цепи располагаются параллельно оси фибриллов). Стержни, наблюдаемые иногда в водных дисперсиях, являются промежуточной формой между лентами и фибриллами.

Свойства

Термостойкость. ПТФЭ является одним из наиболее термостойких полимеров. Термическая деструкция ПТФЭ хорошо изучена и обобщена в работе [59, с. 312—327]. ПТФЭ при 500 °С и выше в вакууме распадается с получением чистого ТФЭ. Повышение давления и температуры приводит сначала к

димеризации ТФЭ, а затем к получению ГФП и перфторизобутилена. Скорость разложения пленки или тонкодисперсного порошка ПТФЭ почти линейно зависит от массы полимера. Удельная скорость термического разложения при 400—500 °С выражается уравнением:

$$r_0 = \frac{1}{1-C} \frac{dC}{d\tau} = 4,7 \cdot 10^{18} e^{-40508/T}$$

При более низких температурах и при использовании толстых образцов характер зависимости скорости разложения от степени превращения изменяется за счет диффузии мономера. При 200—425 °С количество выделяющихся газообразных продуктов так мало, что не удается полностью идентифицировать их. При 300 °С потеря массы ПТФЭ составляет всего 0,0002 %/ч, нагревание при 390 °С не дает больших потерь массы в течение многих часов. Заметные изменения наблюдаются при 425 °С (0,1 %/ч). Выше 425 °С ПТФЭ начинает разлагаться более быстро в основном с получением ТФЭ, содержащего вышеуказанные примеси. При 450 °С выделяются газы, состав которых полностью не определен. Токсичность этих продуктов может быть значительно уменьшена их фильтрованием или пиролизом ПТФЭ в азоте.

Деполимеризация ПТФЭ является цепным процессом, в котором иницирование и рост цепи происходит за счет разрыва основной цепи, а обрыв — за счет диспропорционирования и рекомбинации. В работе показано, что деструкция ПТФЭ при 500—600 °С в токе азота — одностадийный процесс, скорость которого описывается уравнением:

$$\frac{dW}{d\tau} = Z (W_0 - W_K)^{1-n} e^{-\frac{E}{RT}} (W - W_K)$$

где W , W_0 , W_K — текущая, начальная и конечная масса образца; $Z = 6,743 \cdot 10^{19} \text{ мин}^{-1}$; $n = 0,844$; $E = 333,12 \text{ кДж/моль}$ (79,379 ккал/моль).

Радиационная стойкость. Радиационная стойкость ПТФЭ невелика. При небольшой дозе излучения происходит небольшое упрочнение образцов, которое сменяется снижением прочности по мере увеличения дозы излучения. При этом происходит глубокий распад ПТФЭ, сопровождающийся падением молекулярной массы и возрастанием плотности (табл. II.4) [59, с. 263—279; 65]. При дозах около 10 МДж/кг (1000 Мрад) полимер рассыпается в порошок, выделяются газообразные продукты.

Определение M облученного ПТФЭ является трудной задачей. В целом методы, основанные на измерении стандартной плотности (гидростатическим взвешиванием) и собственной плотности (ИК-спектроскопией), наиболее точны, хотя в них, как и в других методах, предусматривается термообработка образцов в жестких условиях, во время которой могут происходить вторичные явления.

ТАБЛИЦА II. 4

Плотность и молекулярная масса облученного ПТФЭ

Доза излучения, Дж/кг (рад)	Стандартная плотность, г/см ³	Молекулярная масса $M \cdot 10^{-6}$	
		по методу Остена	по методу Сперати
0	2,1530	13,1	46,8
10 (10 ³)	2,1530	13,1	46,8
50 (5 · 10 ³)	2,1555	12,3	43,6
10 ² (10 ⁴)	2,1627	10,3	34,3
5 · 10 ² (5 · 10 ⁴)	2,1940	4,7	12,2
10 ³ (10 ⁵)	2,2090	3,3	7,3
5 · 10 ³ (5 · 10 ⁵)	2,2420	1,4	2,5
10 ⁴ (10 ⁶)	2,2560	1,0	1,6

Примечание: Использовался высокомолекулярный ПТФЭ, облученные образцы спекались на воздухе.

С увеличением дозы излучения снижается стойкость полимера к многократным деформациям, ползучесть ускоряется. Согласно данным [65], мощность дозы излучения оказывает незначительное влияние на относительное удлинение при разрыве.

Данные по облучению ПТФЭ при температуре выше температуры плавления кристаллитов противоречивы. Одни считают, что деструкция при облучении в этих условиях ускоряется, другие указывают на медленную потерю эластичности при высокой температуре. Свойства облученного при различных температурах ПТФЭ показаны в табл. II.5 [66]. В ИК-спектрах образцов, облученных при 350 °С, присутствуют полосы поглощения, характерные для разветвленной молекулы ПТФЭ.

ТАБЛИЦА II. 5

Влияние дозы и температуры облучения на свойства облученного ПТФЭ

Температура, °С	Доза излучения, Дж/кг (рад)	Стандартная плотность, г/см ³	Степень кристал- личности, %	Разрушаю- щее напряжение при растя- жении, МПа (кгс/см ²)	Относи- тельное удлинение при разрыве, %
25	2 · 10 ³ (2 · 10 ⁵)	2,179	64	25,7 (257)	224
25	5 · 10 ⁵ (5 · 10 ⁷)	2,229	74	14,7 (147)	8
250	2 · 10 ³ (2 · 10 ⁵)	2,206	70	15,7 (157)	220
250	5 · 10 ⁵ (5 · 10 ⁷)	2,257	78	7,5 (75)	3
350	2 · 10 ³ (2 · 10 ⁵)	2,165	64	14,7 (147)	167
350	5 · 10 ⁵ (5 · 10 ⁷)	2,188	66	17,9 (179)	15

Изменение плотности в значительной степени определяется степенью кристалличности, которая с увеличением дозы

возрастает [67]. При больших дозах степень кристалличности сначала повышается, затем начинает падать (рис. II.8) [68].

Наиболее частые продукты распада при радиолизе ПТФЭ фториды металлов, SiF_4 , COF_2 , CO_2 , CO , CF_4 и другие предельные фторуглероды, а также соединения с двойными связями и карбоксильными группами. При облучении γ -лучами (^{60}Co) и быстрыми электронами образуются радикалы, в дальнейшем при облучении под вакуумом в молекулах возникают двойные сопряженные связи [69, с. 295]. В случае облучения на воздухе происходит взаимодействие радикалов с кислородом и парами воды, что приводит к появлению гидроксильных, карбонильных,

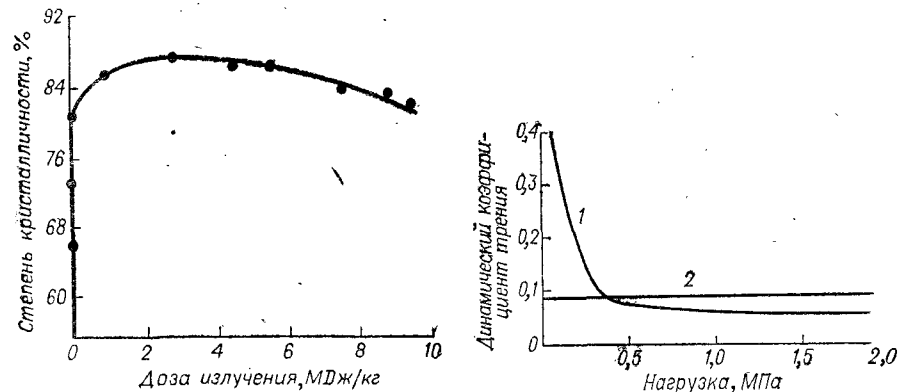


Рис. II.8. Зависимость степени кристалличности ПТФЭ (по данным рентгеноструктурного анализа) от дозы излучения.

Рис. II.9. Зависимость динамического коэффициента трения ПТФЭ ненаполненного (1) и наполненного 25% стекловолокна (2) от нагрузки при скорости трения 0,6 (1) и 3,0 м/мин (2).

карбоксильных и фторангидридных групп. Так как при облучении быстрыми электронами скорость образования свободных радикалов значительно превосходит скорость поглощения кислорода и воды из воздуха, то в основном в молекулярных цепях появляются двойные связи. При γ -облучении ^{60}Co скорости возникновения радикалов и поглощения кислорода из воды примерно одинаковы, и поэтому возникают кислородсодержащие группы и группы CN .

Наблюдаемые изменения механических свойств, рассмотренные выше, показывают, что при облучении в вакууме ПТФЭ хотя и менее стабилен, чем такие полимеры, как полистирол и полиэтилен, но все же обладает достаточной радиационной стойкостью при умеренных дозах излучения. Однако при длительных испытаниях, моделирующих пребывание в космосе в течение 20 лет, ПТФЭ утратил все полезные свойства [70].

Химическая стойкость. ПТФЭ обладает уникальной химической стойкостью к большинству агрессивных сред. Это связано с высокой прочностью связи $\text{C}-\text{F}$, которая является наибольшей из всех известных в органической химии связей углеро-

да с элементами. Большой размер атома фтора и спиральное расположение атомов фтора вокруг углеродной цепи делают недоступными для атаки химических реагентов связи $\text{C}-\text{C}$. Симметричное расположение атомов фтора наряду с вышеуказанными особенностями строения молекулы ПТФЭ определяют малые межмолекулярные силы, нерастворимость во всех растворителях и низкие адгезионные свойства ПТФЭ к другим материалам.

ПТФЭ можно эксплуатировать в агрессивных средах при температурах от -269 до 260°C , причем верхний предел определяется не потерей стойкости к агрессивным средам, а снижением физико-механических свойств. При температуре выше 300°C ПТФЭ набухает в некоторых веществах, что объясняется заполнением пор, всегда имеющих в образцах ПТФЭ.

ПТФЭ не выдерживает лишь воздействие расплавленных и растворенных щелочных металлов, трехфтористого хлора, газообразного фтора при 150°C и выше или при повышенном давлении. В последнее время стало известно, что при 400°C и выше ПТФЭ может бурно реагировать с такими металлами, как Al , Mg , Ti и др., поскольку энергия связи фтора с этими элементами значительно превышает прочность связи $\text{C}-\text{F}$ [71]. Смеси ПТФЭ, например, с Al или Mg могут использоваться в качестве пиротехнических материалов (запальные шнуры, пластины). Для получения таких смесей используются тонкие порошки (размер частиц $10-200$ мкм) компонентов.

По горючести ПТФЭ относится к группе трудносгораемых материалов. При комнатной температуре ПТФЭ практически не горит даже в среде кислорода при температурах до 230°C .

Поверхностные свойства. Поверхностная энергия ПТФЭ — одна из самых низких для всех известных твердых тел. Это объясняется строением молекул ПТФЭ, а также низким межмолекулярным взаимодействием и определяет многие свойства полимера, такие, как смачиваемость, адгезионную способность, коэффициент трения.

Смачиваемость ПТФЭ водой и органическими жидкостями очень низкая. Ниже приведены значения критического поверхностного натяжения смачивания γ_c для некоторых полимеров [59, с. 362]:

	γ_c , дин/см или мН/м
Поли-1,1-дигидроперфтороктилакрилат	10,4
Поли-1,1-дигидроперфтороктилметакрилат	10,6
Поли-1,1,9-тригидроперфторнонилакрилат	13,0
Политетрафторэтилен	18,5
Политрифторэтилен	22
Поливинилиденфторид	25
Поливинилфторид	28
Политрифторхлорэтилен	31
Полиэтилен	31
Полистирол	33—35
Мочевинформальдегидная смола	61

Оказалось, что чем выше значение γ_s , тем больше адгезионная способность и коэффициент трения. ПТФЭ имеет наиболее низкий коэффициент трения ($\mu_{тр} = 0,05$). Такое низкое значение μ для ПТФЭ действительно только при малой скорости в начальной стадии трения. При высокой скорости и для проработавшейся поверхности ПТФЭ коэффициент возрастает в 2—3 раза.

Низкое значение μ сохраняется, если скорость не превосходит 0,66 м/мин, при повышении скорости происходит необратимое повышение μ . Коэффициент трения мало зависит от температуры в интервале 20—327 °С. При температуре плавления значение μ возрастает в 2 раза; μ увеличивается также и при переходе от трущейся пары металл—ПТФЭ к паре ПТФЭ—ПТФЭ.

Коэффициент трения существенно снижается при возрастании нагрузки (рис. II.9). При введении наполнителя коэффициент трения практически не зависит от нагрузки.

Низкая адгезионная способность ПТФЭ к любым материалам, в том числе к адгезивам, хорошо известна, и поэтому ПТФЭ широко применяется в технике. Слабые адгезионные силы объясняются малой поверхностной энергией и плохой смачиваемостью ПТФЭ. Адгезия к ПТФЭ может быть увеличена путем обработки поверхности изделий либо растворами или дисперсиями Na, либо тлеющим разрядом.

Механические свойства. ПТФЭ сохраняет механические свойства в широком интервале температур от —269 до 260 °С.

Прежде чем рассматривать особенности механических свойств ПТФЭ необходимо остановиться на фазовых переходах ПТФЭ. Различные методы определения дают, как правило, различные значения температур этих переходов, а иногда обнаруживают переходы, наличие которых не подтверждается другими методами исследований. При изучении механических свойств наиболее предпочтительны динамические методы (механический, электрический, ЯМР).

Большинство исследователей придерживается точки зрения, что ПТФЭ ниже точки плавления имеет один фазовый переход в кристаллических областях полимера и два перехода в аморфных. Наличие двух переходов в кристаллических областях, обнаруженное рентгеноструктурным анализом, не подтверждается динамо-механическим методом, который показывает лишь один переход при 30 °С. За температуру стеклования ПТФЭ, как показано в [59, с. 419, 420], следует принимать температуру перехода при 127 °С, а не —97 °С — температуру второго фазового перехода в аморфной области, как это считали ранее. Предположение о молекулярной подвижности ПТФЭ при температуре значительно ниже 0 °С противоречит данным рентгеноструктурного анализа о достаточно жесткой цепи ПТФЭ и жесткой кристаллической решетке.

Второй переход в аморфной области (—97 °С) объясняется вращением цепи, подобно раскручиванию спирали в кристаллической решетке при 30 °С.

На механические свойства, а также такие свойства, как проницаемость и электрическая прочность, в значительной степени влияют свойства исходного ПТФЭ и методы его переработки. Выяснено, что многие механические свойства мало зависят от молекулярной массы полимера, если степень кристалличности и пористость образцов одинаковы [72]. Исключение составляют разрушающее напряжение при растяжении, предел текучести и удлинение при разрыве. Для первого значения максимальное отклонение за счет увеличения M составляет 25, для второго 50 и для третьего 20%. Следовательно, увеличение M приводит к повышению прочности при растяжении и снижению относительного удлинения. Однако влияние M на эти свойства всегда будет носить более сложный характер, поскольку одновременно с изменением M изменяется и степень кристалличности образцов, а иногда и их пористость.

Большинство механических свойств ПТФЭ с увеличением степени кристалличности ухудшается. На 70% снижается разрушающее напряжение при растяжении, в 15 раз уменьшается прочность к удару, в 100 раз падает прочность при изгибе, ухудшается прессуемость. С увеличением степени кристалличности в 5 раз увеличивается модуль упругости при изгибе, в десятки раз снижается проницаемость и на 100% увеличивается удлинение при разрыве (при степени кристалличности 85%). Еще большее отрицательное влияние оказывает пористость ПТФЭ. При предельном увеличении пористости на 30% снижается модуль при изгибе, на 50% — разрушающее напряжение при растяжении, на 80% — прочность к удару и относительное удлинение при разрыве и в 1000 раз падает прочность при изгибе; проницаемость к CO_2 возрастает в 1000 раз и на 70% снижается электропрочность.

Анализ указанных закономерностей позволяет сделать вывод, что для достижения высоких эксплуатационных характеристик следует, как правило, стремиться получать изделия с минимальной степенью кристалличности и максимальной M . Исключение составляют области применения ПТФЭ, где требуются упругие свойства материала. Пористость изделий крайне нежелательна и должна быть предельно снижена. Она зависит прежде всего от размера и формы частиц, отчасти от M , а также от условий переработки порошка.

Зависимость механических свойств ПТФЭ от температуры приведена на рис. II.10. ПТФЭ при температурах до 70 °С менее жесткий полимер по сравнению с ПТФХЭ и ПВДФ. При наложении нагрузки на образец ПТФЭ вначале происходит упругая деформация, а затем, если нагрузка достаточно велика, начинается пластическая деформация, которая не исчезает при снятии нагрузки. В отличие от деформации полностью аморфных

тел, деформация ПТФЭ исчезает при прогреве образцов выше температуры плавления кристаллитов. Ползучесть ПТФЭ (крип) детально изучена и должна учитываться при эксплуатации изделий из ПТФЭ под нагрузкой.

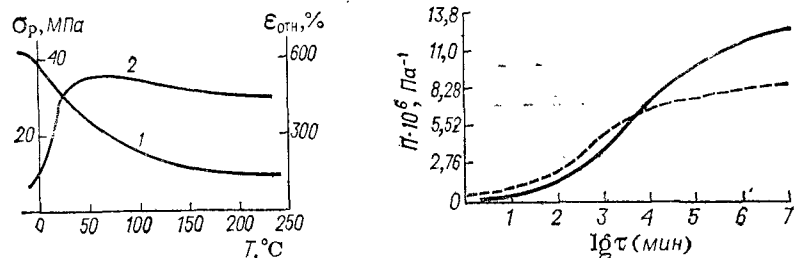


Рис. 11.10. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (1) и относительного удлинения при разрыве (2) ПТФЭ от температуры.

Рис. 11.11. Обобщенные кривые ползучести при 10 °С:

— образцы с большей степенью кристалличности; ---- образцы с меньшей степенью кристалличности

Оптимальная жесткость ПТФЭ соответствует степени кристалличности 75—80% [72]. При исследовании деформации ПТФЭ при низких температурах особое внимание уделялось температурным переходам —97, 19 и 127 °С. Оказалось, что образцы с большей степенью кристалличности не обязательно

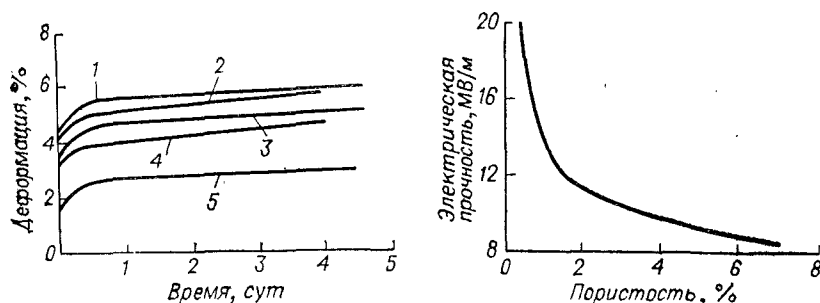


Рис. 11.12. Зависимость деформации растяжения ПТФЭ от времени при различных температурах и напряжениях растяжения: 1—100 °С, 2,75 МПа (27,5 кгс/см²); 2—250 °С, 1,37 МПа (13,7 кгс/см²); 3—140 °С, 2,06 МПа (20,6 кгс/см²); 4—200 °С, 1,37 МПа (13,7 кгс/см²); 5—40 °С, 2,75 МПа (27,5 кгс/см²).

Рис. 11.13. Зависимость электрической прочности ПТФЭ от пористости.

более стойки к деформации вблизи всех трех переходов. При небольших деформациях более кристаллические образцы имеют более высокую жесткость, чем менее кристаллические. С возрастанием деформации кривые напряжение—удлинение для образцов с разной степенью кристалличности пересекаются и сопротивление ползучести становится большим для образцов

с меньшей кристалличностью (рис. 11.11). Это явление объясняется тем, что сначала ориентируются аморфные области полимера, а затем разрушаются кристаллические образования [59, с. 432]. Поскольку менее кристаллический материал содержит домены меньших размеров, ориентация происходит при больших нагрузках.

Величина деформации под нагрузкой зависит от температуры и давления (рис. 11.12). Деформация при сжатии и растяжении имеет большое значение в начальном периоде (от нескольких часов до суток) и незначительно меняется в дальнейшем.

Диэлектрические свойства. Среди всех известных твердых изоляционных материалов ПТФЭ имеет самые низкие диэлектрическую постоянную и тангенс угла диэлектрических потерь. На эти показатели, как и остальные диэлектрические характеристики, мало влияют температура, давление, частота. Электрическая прочность практически не зависит от M и степени кристалличности полимера, но значительно падает (до 70%) при увеличении пористости образца (рис. 11.13).

Применение

ПТФЭ широко применяется в самых разнообразных отраслях промышленности.

Электротехническая промышленность и машиностроение потребляют основную долю фторполимеров [74]. В США до 50% ПТФЭ идет на электротехнические нужды, причем 80% из них расходуется на изоляцию проводов и кабелей. Ниже показано распределение потребления (%) ПТФЭ в США в электротехнической и электронной промышленности [53, с. 648]:

Провода	40
Коаксиальные провода	12
Ленты для обвязки концов	11
Провода для компьютеров	10
Ленты для обмотки	9
Трубки и прочее применение	18

Провода и кабели с изоляцией из ПТФЭ можно эксплуатировать при температурах до 260 °С, а кратковременно — и при более высоких температурах. Такие провода незаменимы при использовании в космической технике [75]. Кроме того, ПТФЭ широко применяется в электротехнике для получения различных деталей, соединительных устройств, фольгированных диэлектриков (для изготовления печатных плат), изолирующих элементов, уплотнительных выводов, для монтажа проводов, нагревательных элементов и других многочисленных назначений.

В электротехнической промышленности в основном используются водные дисперсии ПТФЭ (табл. II.6), производство их только по заводам фирмы «Дюпон» составляет 3200 т [76].

ТАБЛИЦА 11,6

Потребление различных марок ПТФЭ
в промышленности США, % [53, с. 646]

Тип полимера	Химическая промышленность	Электротехника	Машиностроение
Суспензионный	33	14	53
Дисперсионный (по-рошок)	18	82	0
Дисперсии	30	39	31

Широкое применение ПТФЭ в машиностроении обусловлено, прежде всего, двумя уникальными свойствами: низким коэффициентом трения и отсутствием налипания других материалов, включая и адгезивы, к поверхности изделий из ПТФЭ. Немаловажное значение имеют для этой области такие свойства ПТФЭ, как высокая теплостойкость, возможность применения при криогенных температурах, стойкость к агрессивным средам и долговечность. Наибольшее количество ПТФЭ в машиностроении расходуется на производство уплотнителей и поршневых колец. Ниже приведены данные по потреблению (в %) ПТФЭ в машиностроении [53, с. 647]:

Уплотнители и поршневые кольца	24
Противоналипающие покрытия	22
Заготовки	21
Подшипники	11
Ленты	10
Изделия со стекловолокном	7
Прочее	5

В химической промышленности использование ПТФЭ естественно обусловлено непревзойденной стойкостью к подавляющему большинству агрессивных сред и материалов, а также большим диапазоном рабочих температур. Особую ценность имеют такие свойства, как отсутствие налипания любых химических продуктов к ПТФЭ и прекрасные фрикционные свойства. Приведенные данные показывают структуру потребления (%) ПТФЭ в химической промышленности США [53, с. 648]:

Оборудование для химической промышленности	27
Упаковка	20
Резьбовые уплотнения	10
Прокладки	4
Облицовка труб и фитингов	4
Шланги и рукава	14
Основные заготовки	15
Прочее	6

Следует отметить, что структура потребления ПТФЭ в разных странах различается, что видно из сопоставления приведенных материалов по США и, например, распределения потребе-

ния изделий из ПТФЭ в Англии в 1970 г. (в т): уплотнения труб — 100, оборудование химической промышленности — 200, седла клапанов — 250, поршневые кольца — 15, шестерни и подшипники — 90, покрытия сковород и печей — 50.

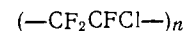
Потребление уплотнительной ленты из ПТФЭ в Англии в 1973 г. возросло до 200 т. На изготовление подшипников (в основном крупногабаритных для мостов) израсходовано 150 т ПТФЭ.

ПТФЭ можно использовать в качестве противопригорающих и противоналипающих покрытий на посуду и элементы установок для приготовления пищевых продуктов. Имеются сообщения, что во многих странах более половины производимых алюминиевых сковород покрыты ПТФЭ. Двадцатилетний опыт эксплуатации посуды с такими покрытиями и токсикологические исследования в ряде стран подтвердили полную безопасность применения этой посуды, а также ее несравненные преимущества перед обычной.

ПТФЭ — дорогой и дефицитный полимер, поэтому наиболее целесообразно его использовать в виде тонких покрытий (20—40 мкм). Области применения покрытий из ПТФЭ значительно расширились с созданием новых композиций на основе ПТФЭ, разработанных фирмой «Дюпон» (тефлон-S) [78]. Композиция содержит кроме ПТФЭ другие теплостойкие полимеры, обеспечивающие высокую адгезию покрытий, их низкую истираемость. Композиция используется для получения слоистых покрытий с противоналипающими и самосмазывающими свойствами. Покрытия из тефлона-S обладают превосходными антикоррозионными свойствами, стойкостью к абразивным материалам, высокой твердостью, превосходящей в 300 раз твердость других фторполимерных покрытий. Основные области применения: покрытия для транспортных лент, желобов, питательных устройств, режущих инструментов и предметов домашнего обихода и др. В США уже более 30 фирм выпускают металлоизделия с покрытием из тефлона-S.

Широкое применение находят волокна и ткани из ПТФЭ, используемые в качестве химически стойких фильтровальных элементов, антифрикционных деталей в автомобилестроении и машиностроении. Биологическая инертность ПТФЭ позволяет широко применять его не только в медицинских приборах, но и при трансплантации внутренних органов человека. Известно применение ПТФЭ для изготовления протезов кровеносных сосудов, элементов искусственных клапанов сердца и искусственного сердца.

ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕН



Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ), как и ПТФЭ, относится к числу первых фторсодержащих полимеров, получивших большое практическое значение и промышленное развитие. Полимер

выпускают в СССР с 1950—1951 гг. под техническим названием фторопласт-3, в США с 1948 г. под названием кель-Ф. ПТФХЭ выпускают также во Франции (волталейф), Японии (дайфлон), ФРГ (гостафлон).

Получение

Синтезу ПТФХЭ посвящено большое количество работ (преимущественно патентных), что в значительной степени обусловлено сложностью синтеза с хорошим выходом качественного, высокомолекулярного полимера. Полимеризация ТФХЭ отличается небольшой скоростью и получением полимеров относительно невысокой молекулярной массы. ПТФХЭ получают свободнорадикальной полимеризацией в массе или растворе, воднодисперсионным и эмульсионным способами.

Полимеризацию в массе осуществляют при относительно низких температурах, ограничивающих реакции переноса цепи, с применением диацильных и других перекисей, обладающих при данных температурах приемлемой скоростью разложения на свободные радикалы. При полимеризации ТФХЭ в присутствии перекиси диацетила (взятой в количестве 0,5% по отношению к мономеру) при 25°C и продолжительности 20 сут был получен полимер с выходом 85% [79].

Более широко используются не содержащие связей С—Н диацильные перекиси трихлорацетила, трифторацетила, различных хлор- и фторзамещенных пропионила, перфторбутирила [80].

Несмотря на исключительно медленную, экономически невыгодную скорость полимеризации ТФХЭ в массе, данный способ лег в основу начала промышленного выпуска ПТФХЭ [81], так как при хорошем качестве мономера позволяет получать продукты высокой степени чистоты с высокими физико-механическими показателями. Полимеризацию проводят в среде жидкого мономера с применением 0,03% перекиси трихлорацетила (растворенной в трихлорфторметане), при -16°C и аутогенном давлении. Процесс осуществляют с одноразовой загрузкой мономера в цилиндрических сосудах диаметром 15 см, погруженных в охлаждающую смесь. При продолжительности 7—45 сут степень превращения достигает 30—70%. Полимер получают в виде пористых блоков, из которых сорбированный мономер удаляют нагреванием. После удаления мономера блок извлекают из реакционного сосуда и дробят. Полимер имеет температуру потери прочности — показатель NST 310—330°C (см. стр. 60), что указывает на его высокую молекулярную массу.

В ряде случаев, для улучшения отвода теплоты реакции, в полимеризуемую среду вводят растворитель. С целью исключения переноса цепи на растворитель применяют пергалогенированные (предпочтительно перфторированные) растворители:

перфтортрибутиламин, трихлорфторметан, трихлортрифторэтан и др.

Предложены непрерывные способы получения ПТФХЭ [82], в соответствии с которыми полимеризацию проводят при перемешивании в среде жидкого мономера в интервале температур от -20 до 25°C. В реакционную зону систематически вводят жидкий ТФХЭ и растворенную в трихлорфторметане пергалогенированную диацильную перекись в количестве 0,01—0,15% по отношению к мономеру. Введение жидкого мономера обеспечивает отвод избыточной теплоты реакции и поддержание заданного температурного режима. Образующуюся взвесь частиц полимера в мономере непрерывно выводят из зоны реакции, полимер отделяют фильтрованием, а непрореагировавший мономер

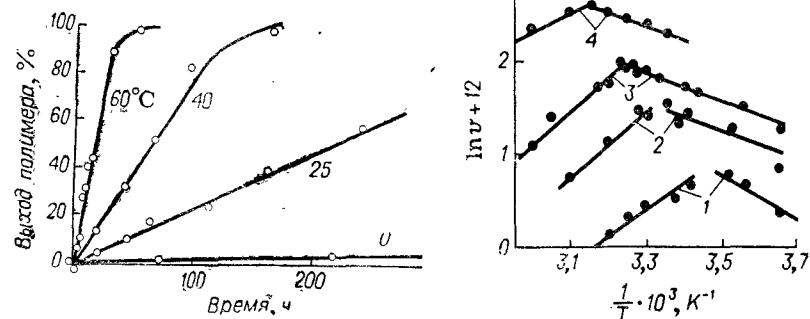


Рис. 11.14. Кинетические кривые полимеризации ТФХЭ в массе в присутствии 0,55% перекиси ацетила при различных температурах.

Рис. 11.15. Зависимость скорости радиационной полимеризации ТФХЭ от температуры при различных мощностях доз излучения: 1—0,01 Вт/кг (1 рад/с); 2—0,05 Вт/кг (5 рад/с); 3—0,1 Вт/кг (10 рад/с); 4—0,45 Вт/кг (45 рад/с).

снова пускают в цикл. Как правило, непрерывный способ полимеризации сочетают в одной технологической схеме с непрерывным способом получения мономера.

Исследована кинетика полимеризации ТФХЭ в массе и в растворителях при иницировании перекисью ацетила (рис. 11.14), перекисью бензоила, динитрилом азоизомасляной кислоты [83]. При этом полимеризация в массе до степени превращения 60—80% имеет нулевой порядок, скорость полимеризации в растворителе — бензоле близка к первому порядку. Энергия активации составляет 71 кДж/моль (17 ккал/моль) при полимеризации в массе и 71—100 кДж/моль (17—24 ккал/моль) — в растворителе в зависимости от примененного растворителя и инициатора. Полимеризация ТФХЭ в растворителях осуществляется преимущественно для получения низкомолекулярных масло- и воскообразных полимеров.

При синтезе ПТФХЭ молекулярную массу и соответственно показатель NST регулируют изменением температурного режима

полимеризации и количеств применяемого инициатора. Регуляторы, как правило, не используют. По данным работы [84], добавление регулятора общей формулы $\text{CF}_2=\text{CHX}$ (где X — фтор, хлор, бром или иод) в количествах 0,04—2% (мол.) позволяет регулировать показатель NST полимера с точностью $\pm 3\%$. В работе даны уравнения расчета показателя NST в зависимости от концентраций инициатора и регулятора. Однако применение таких регуляторов приводит к появлению в полимере термически менее устойчивых звеньев. Известно инициирование полимеризации ТФХЭ γ - или УФ-лучами [41, с. 80], а также электролитическое инициирование [59, с. 12—15]. Из них практический интерес представляет инициирование γ -излучением ^{60}Co .

Радиационная полимеризация ТФХЭ протекает по радикальному механизму, имеет аутокаталитический характер [85] и сложную температурную зависимость скорости процесса [86]. С повышением температуры до определенного предела скорость полимеризации вначале возрастает, а затем падает (рис. II. 15). В тех же температурных интервалах обнаруживается аномальная зависимость от температуры молекулярной массы полимера (характеризуемой вязкостью $[\eta]$ растворов в мезитиле при 135°C), при этом максимумы $[\eta]$ и скорости процесса наблюдаются при одной и той же температуре. Такие аномальные зависимости объясняют [86] влиянием продуктов радиолиза, которые могут не только инициировать полимеризацию, но при определенных температурах и мощностях доз излучения ингибировать ее (в данном случае вследствие возможности образования перфторбутадиена). Процесс проводят при температурах от -20 до 60°C (предпочтительно от 0 до 35°C). В этом интервале энергия активации изменяется от 13 до $28,5$ кДж/моль (от 3,1 до 6,8 ккал/моль).

Скорость радиационной полимеризации ТФХЭ (до степени превращения 10%) прямо пропорциональна корню квадратному из интенсивности излучения. Как видно из рис. II. 1, радиационная полимеризация ТФХЭ также отличается низкой скоростью по сравнению со скоростью полимеризации других фторзамещенных этилена [1, с. 110]. При мощности дозы излучения $0,1$ Вт/кг (10 рад/с) и 20°C полное превращение ТФХЭ в полимер происходит через 44 ч. Радиационные полимеры ТФХЭ получены с молекулярной массой $(5 \div 9) \cdot 10^4$ и показателем ТПП (см. стр. 60) от 220 до 300°C .

Суспензионный способ получения ПТФХЭ в водной среде более экономичен и технологичен по сравнению с полимеризацией в массе или растворе. Этот способ позволяет при значительно большей скорости процесса легко регулировать отвод теплоты реакции и молекулярную массу полимера. Вследствие необходимости проведения полимеризации при невысоких температурах (с целью получения высокомолекулярного продукта) инициирование процесса осуществляют редокс-системами или

низкотемпературными перекисями. Широко используют редокс-систему персульфат — бисульфит. Энергия активации суспензионной полимеризации ТФХЭ с системой персульфат калия — бисульфит натрия составляет $75,8$ кДж/моль ($18,1$ ккал/моль) при рН среды 2,5 и $106,4$ кДж/моль ($25,4$ ккал/моль) при рН 7,5 [87].

Более эффективны редокс-системы, содержащие кроме инициатора и активатора водорастворимые соли металлов переменной валентности. Система персульфат калия — бисульфит натрия — нитрат серебра и буфер $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,025; 0,013; 0,001 и 0,125 моль соответственно) исследована в работе [88]. При соотношении воды к мономеру 6:1, температуре 40°C и продолжительности 16 ч выход полимера достигает 86%. Существенным недостатком системы является загрязнение полимера хлоридом серебра из-за наличия в реакционной среде небольших количеств ионов хлора. Образование последних обусловлено в основном взаимодействием ТФХЭ со следами кислорода, в результате которого в присутствии воды образуются HCl , HF и щавелевая кислота.

Особенно широко используются водорастворимые соли железа, кобальта, никеля и других металлов переменной валентности, окисленная форма которых легче восстанавливается по сравнению с инициатором, а восстановленная легче окисляется, чем активатор [89]. Соли вводят в количествах 0,001—0,01% по отношению к воде. рН среды регулируют введением буферов. Полимеризацию ТФХЭ с системой персульфат — бисульфит — соль металла переменной валентности проводят при массовом соотношении воды к мономеру 1 ÷ 5:1, давлении, поддерживающем мономер в жидкой фазе, температуре 5 — 40°C , с интенсивным перемешиванием реакционной среды. Выход полимера достигает 95% и выше. Скорость полимеризации 2—6%/ч. Получаемые полимеры в зависимости от температуры и количеств инициирующих компонентов имеют показатель NST в пределах от 210 до 350°C .

Из редокс-систем, содержащих органический инициатор, детально исследована система, состоящая из перекиси трет-бутилпербензоата, бисульфита натрия и растворимого фосфата железа [90]. Полимеризацию проводили в борсиликатных трубках. При рН 3 и 25°C скорость полимеризации ТФХЭ достигала 10%/ч, однако полученный полимер обладал низкой термостойкостью, а попытки осуществления полимеризации в аппаратах из нержавеющей стали приводили к низкой степени превращения, что являлось препятствием к осуществлению процесса в промышленных условиях.

Высококачественные фторполимеры, в том числе ПТФХЭ, получают в водной среде с применением таких органических низкотемпературных инициаторов, как диалкилпероксидикарбонаты, например диизопропилпероксидикарбонат [91]. Указанные инициаторы в отличие от большинства органических

инициаторов содержат в алкильном радикале менее подвижный водород, поэтому образующиеся из них радикалы не становятся в процессе полимеризации агентами передачи цепи.

ПТФХЭ с повышенной термостойкостью получают также полимеризацией ТФХЭ в водной среде при иницировании перекисью общей формулы $[Cl(C_2F_3Cl)_nCF_2CO]_2O_2$, где $n = 1 - 10$ [92]. При 5°C и продолжительности процесса 61 ч выход полимера составляет около 35%. Данный инициатор не содержит С—Н-связей, близок по химической природе к ТФХЭ, поэтому наличие его радикалов в качестве концевых групп молекулярной цепи не приводит к ухудшению термостойкости полимера.

Большое влияние на качество полимера, в особенности на его термостойкость и молекулярную массу, оказывает также чистота исходного мономера. Наличие в мономере даже небольших количеств примесей дифторхлорэтилена, некоторых других фторолефинов и продуктов взаимодействия ТФХЭ с кислородом ухудшает качество полимера. Сообщалось [93] о получении особо термостойкого ПТФХЭ из ректифицированного мономера, очищенного дополнительно от микропримесей пропусканием через молекулярные сита, например цеолиты с размером пор 0,5 нм (5 Å).

Как правило, суспензионный ПТФХЭ отличается худшими реологическими свойствами. При равной молекулярной массе вязкость расплава суспензионного полимера выше, чем у ПТФХЭ, получаемого полимеризацией в массе [94, с. 206]. Полимеризация ТФХЭ *эмульсионным способом* дает полимер с более благоприятной зависимостью вязкости расплава от молекулярной массы [95] и имеет ряд других преимуществ. Однако очистка получаемого полимера от эмульгатора, коагулянта и иницирующих компонентов значительно затруднена. Для иницирования эмульсионной полимеризации ТФХЭ применяют те же иницирующие системы, что и при суспензионной полимеризации. В качестве эмульгаторов используют водорастворимые соли кислот общей формулы $F(CFCICF_2)_nCF_2COOH$ со средней молекулярной массой от 250 до 1000 (получаемые окислением низкомолекулярных полимеров ТФХЭ), также соли перфторкарбоновых кислот (например, перфтороктановой) и другие фторсодержащие эмульгаторы, используемые обычно для получения дисперсий ПТФЭ.

По данным ИК-спектроскопии, ПТФХЭ, получаемый с инициатором — персульфатом, содержит концевые карбоксильные группы [96]. Значения молекулярной массы полимера, определенные на основании анализа концевых групп, соответствуют значениям, найденным вискозиметрическим методом. Механизм образования карбоксильных групп можно представить следующим образом. При распаде персульфата образуются гидроксильные радикалы, иницирующие полимеризацию ТФХЭ с возникновением на концах цепи групп CF_2OH и $CFCIOH$. Эти группы, как известно, нестабильны и в присутствии воды омы-

ляются до карбоксильных групп. При иницировании системой персульфат — бисульфит ПТФХЭ содержит вдвое меньше карбоксильных групп, чем полимеры, синтезированные с применением одного персульфата. В данном случае иницируют полимеризацию и SO_3H -радикалы, образующие стойкие к гидролизу концевые SO_3H -группы. Именно концевые группы обуславливают в основном потемнение от воздействия высоких температур ПТФХЭ, получаемого с персульфатом и рядом других перекисных инициаторов.

Несмотря на промышленный выпуск ПТФХЭ в ряде стран в течение многих лет, публикации о промышленной технологии получения этого полимера, как и других фторполимеров, практически отсутствуют. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что высококачественный ПТФХЭ, не темнеющий от воздействия высоких температур, обладающий хорошими реологическими свойствами, получают полимеризацией в массе или инертных растворителях при относительно низких температурах. При этом иницирование осуществляют низкотемпературными, преимущественно диацильными пергалогенированными перекисями. Эти способы не обеспечивают, однако, экономически выгодной скорости процесса и обладают рядом других недостатков. Достаточно высокая скорость достигается при полимеризации ТФХЭ суспензионным и эмульсионным способами с преимущественным иницированием персульфатными редокс-системами, но чистота полимера при этом ухудшается. Есть основания полагать, что в промышленных условиях ПТФХЭ получают как полимеризацией в массе, так и суспензионным и эмульсионным способами [94, с. 206].

Молекулярная масса и структура

ПТФХЭ получают в широком интервале молекулярных масс и основная градация марок полимера осуществляется по этому показателю. Растворимость ПТФХЭ в некоторых растворителях при повышенных температурах позволила определить его молекулярную массу методами осмометрии, вискозиметрии, светорассеяния. Однако приведенные в литературе данные довольно противоречивы. Так, при использовании осмометрического метода (в растворах хлорфторбензола при 99,3°C) Кауфман [97] получил следующие значения среднечисленной молекулярной массы для трех образцов полимера с различным показателем NST:

NST, °C	235	273	317
$M_n \cdot 10^{-4}$	5,6	7,6	10

В другой работе [98] для образца с показателем NST 270°C при определении этим же методом, но в растворе 2,5-дихлорбензотрифторида при 130°C получено значение молекулярной массы $1,98 \cdot 10^5$. Молекулярные массы фракций образца находились в пределах от $7,4 \cdot 10^4$ до $5,1 \cdot 10^5$, характеристические вязкости менялись от 0,24 до 1,00 дл/г соответственно.

Зависимость между характеристической вязкостью и среднечисленной молекулярной массой ПТФХЭ описывается уравнением: $[\eta] = 6,2 \cdot 10^{-5} M_n^{0,74}$. Значение экспоненты 0,74 указывает на относительно жесткую молекулу, что находится в соответствии с рентгеноструктурными исследованиями.

Методом светорассеяния для образца ПТФХЭ с показателем NST 240°C было найдено значение среднемассовой молекулярной массы $3,6 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$.

ПТФХЭ, получаемый в массе в статической полимеризационной системе, вследствие повышения температурного градиента имеет обычно бимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР) [94, с. 206]. У суспензионного ПТФХЭ ММР характеризуется наличием значительного количества низкомолекулярных фракций.

Из-за трудностей непосредственного определения применяют косвенные характеристики молекулярной массы ПТФХЭ, основанные на реологических свойствах расплава. Из них основными являются:

1. Температура потери прочности, обозначаемая за рубежом NST, в СССР ТПП. За температуру потери прочности принята температура, при которой стандартный образец, помещенный в термостат с постоянно повышающейся температурой, разрывается в месте надреза под действием нагрузки 2,42 кПа (0,242 гс/мм²).

2. Время нулевой прочности (ZST) — время, необходимое для разрыва стандартного образца, находящегося под нагрузкой в термостате при 250°C.

3. Общепринятый для термопластов показатель текучести расплава (ПТР).

Ориентировочная зависимость между этими показателями для трех марок полимера приведена ниже [99]:

NST, °C	230—259	260—289	290—300
ZST, с	115—175	176—300	301—750
ПТР при 265°C, мг/мин . . .	92,0—31,5	35,0—12,1	2,4—1,2

В некоторых случаях молекулярную массу ПТФХЭ характеризуют по вязкости расплава. Эмпирическая зависимость между вязкостью расплава, молекулярной массой и температурой, при которой измерялась вязкость, выражается соотношением [100]:

$$\lg \eta = -18,70 + 3,5 \lg M + \frac{15,1 \cdot 10^3}{2,3RT}$$

где η — вязкость расплава; M — молекулярная масса; R — газовая постоянная; T — температура, К.

Несмотря на несимметричность и полярность основного звена, ПТФХЭ — легко кристаллизующийся полимер, что объясняется высокой жесткостью цепи вследствие воздействия значительных полярных сил при сравнительно не очень большом различии в размерах атомов фтора и хлора. Кристалло-

графические и термодинамические данные ПТФХЭ приведены в табл. II.1. На основании рентгеноструктурных исследований [101] сделан вывод о предпочтительной атактической структуре полимера и непрерывности спиральной конформации его цепей [102].

Изучение ПТФХЭ методом ЯМР также указывает на значительную нерегулярность заместителей вдоль цепи наряду с наличием изотактической и преимущественно синдиотактической структур. По данным эмиссионной масс-спектроскопии, молекулы ПТФХЭ построены по типу «голова к хвосту» [103].

Степень кристалличности и надмолекулярная структура ПТФХЭ зависят от предыстории исследуемого образца, от его термической обработки и охлаждения. При медленном охлаждении из расплава в ПТФХЭ образуются сферолиты [104]. Размер сферолитов находится в пределах 10—500 мкм. Особо крупные и более правильно сформированные сферолиты образует термодеструктурированный полимер. Степень кристалличности медленно охлажденных образцов достигает 80% и выше.

В отличие от ПТФЭ кристалличность ПТФХЭ может быть в значительной степени подавлена закалкой. Закаленные, т. е. быстро охлажденные из расплава, образцы ПТФХЭ содержат большое количество мелких по размерам дефектных кристаллитов. Сферолиты в них практически отсутствуют, степень кристалличности находится в пределах 12—35%. Отжиг закаленных образцов при 150—195°C приводит к быстрому возникновению новых кристаллитов и образованию сферолитов. Температура максимальной кристаллизации 160—190°C [104]. На степень кристалличности и размеры кристаллических образований оказывает влияние и молекулярная масса ПТФХЭ. С понижением молекулярной массы цепи полимера становятся более подвижными, вследствие чего процессы кристаллизации и образования сферолитов протекают с большей скоростью.

Надмолекулярная структура ПТФХЭ весьма многообразна. На начальных стадиях роста сферолитов кристаллические образования имеют форму стержней [104]. На этой стадии длинные оси волокнистых пучков кристаллитов параллельны между собой, при дальнейшем росте они расходятся веером, образуя вначале снопообразную структуру, затем сферическую. Монокристаллы ПТФХЭ — прямоугольные пластинки и пластинчатые агрегаты круглой формы (по-видимому, дископодобные ламели), впервые были получены Каргиным и сотрудниками [105] кристаллизацией из разбавленных растворов полимера в мезитиле. Цепи в сферолитах и в ламелях характеризуются складчатой структурой.

При исследовании кристаллизации под атмосферным и высоким давлением [101] были получены монокристаллы ПТФХЭ из раствора в *n*-ксилоле и из расплава. С повышением давления от 0,2 до 200 МПа (от 2 до 2000 кгс/см²) температуры

плавления и рекристаллизации резко возрастают (рис. II.16). Поверхность излома образца, закристаллизованного под высоким давлением, имеет развитую полосчатую структуру. Таким образом, ПТФХЭ является одним из полимеров, которые образуют кристаллы обоих классов макроструктурной морфологии: со складчатыми и вытянутыми цепями.

Степень кристалличности ПТФХЭ определяют различными методами [59, с. 413]:

измерением плотности

$$x = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \frac{\rho_k}{\rho}$$

где x — степень кристалличности; ρ — плотность исследуемого образца; ρ_a — плотность аморфной области ПТФХЭ 2,077 г/см³;

ρ_k — плотность кристаллической области 2,187 г/см³;

методом ИК-спектроскопии по интенсивности полос поглощения при 440 и 760 см⁻¹, соответствующих полосам поглощения кристаллической и аморфной областей; измерением удельной теплоемкости;

рентгенографическим методом, по которому степень кристалличности рассчитывают из соотношения площадей под дифракционной кривой, относящихся к аморфной и кристаллической областям (рис. II.17, а). Практи-

чески более удобна рентгенографическая методика определения степени кристалличности с использованием номограммы (рис. II.17, б) [106]. Максимум аморфного гало для ПТФХЭ 16° 40'.

В зависимости от условий термообработки и охлаждения, соответственно от степени кристалличности, меняется и ряд свойств ПТФХЭ. Материал с низкой степенью кристалличности прозрачен в тонких слоях, эластичен и относительно мягче, в то время как сильно закристаллизованные образцы становятся мутными, более твердыми и хрупкими. Еще существеннее эта разница проявляется на тонких пленках.

При одной и той же степени кристалличности (одной и той же плотности), более хрупки и мутны медленно охлажденные образцы по сравнению с закаленными, а затем отожженными образцами, что обусловлено большей величиной сферолитов медленно охлажденных образцов. Сферолиты, особенно крупные, являются легко разрушаемыми, слабыми участками в полимере. Этим же объясняется и меньшая электрическая прочность медленно охлажденных образцов. От степени кристаллич-

ности зависит также напряжение рекристаллизации, т. е. напряжение при растяжении, при котором на образце возникает шейка.

В связи с вышеизложенным в ряде случаев весьма желательно снижение степени кристалличности и содержания сферолитов в ПТФХЭ. Как отмечалось, это достигается закалкой, однако она эффективна только для изделий толщиной до 4—5 мм. В качестве другого метода предотвращения образования крупных сферолитов предложена холодная вытяжка. При нагреве ориентированных образцов, вытянутых при комнатной температуре, полимер так же кристаллизуется, как и неориентированный, но кристаллиты располагаются параллельно друг к другу, при этом сферолиты не образуются [107]. Поэтому

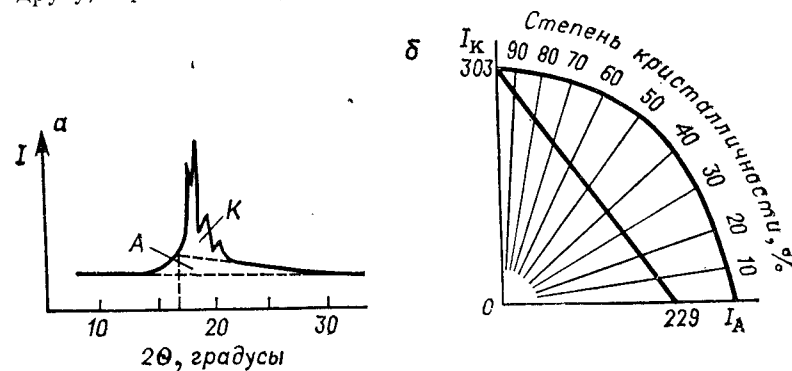


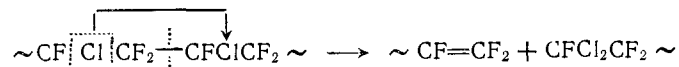
Рис. II.17. Рентгенографическое определение степени кристалличности ПТФХЭ: а — дифракционная кривая; б — номограмма для определения степени кристалличности ПТФХЭ; А и К — площади под дифракционной кривой, соответствующие аморфной и кристаллической областям полимера.

холоднотянутые образцы не становятся хрупкими при нагревании и имеют более высокую температуру эксплуатации. Эффективный способ снижения способности к кристаллизации — это модификация ПТФХЭ путем сополимеризации ТФХЭ с небольшими количествами другого мономера [108].

Свойства

Термостойкость. ПТФХЭ по термостойкости значительно уступает ПТФЭ, так как связь С—Сl более слабая по сравнению со связью С—F. Кинетические кривые потери массы ПТФХЭ при прогреве образцов на воздухе [109] показывают, что при 240°C полимер еще достаточно стабилен. Длительный прогрев при 270°C вызывает незначительную деструкцию, а при 300 и в особенности 330°C степень деструкции резко возрастает. О частичной деструкции полимера с разрывом цепей при 270—300°C свидетельствует также снижение молекулярной массы и соответственно ТПП полимера.

В отличие от ПТФЭ деструкция ПТФХЭ происходит по двум механизмам. В продуктах пиролиза ПТФХЭ в вакууме при 380—418°C обнаружено примерно 25% мономера, около 3% смеси хлорфторпропиленов. Остальные 72% представляют собой осколки полимера со среднечисленной молекулярной массой 904 [6, с. 153—155]. Наличие мономера указывает на частичную деструкцию ПТФХЭ по механизму, аналогичному деструкции ПТФЭ, с образованием в результате разрыва цепи свободных радикалов, распадающихся по цепной реакции до мономера. Преобладание же в продуктах пиролиза осколков полимера больших размеров дало возможность предположить, что разрыв цепи, сопровождающийся перемещением атома хлора к месту разрыва, подчиняется главным образом закону случая:



Этот механизм подтверждается данными спектроскопического изучения структурных изменений в ПТФХЭ при его термостарении [109]. В ИК-спектре полимера, состаренного в вакууме при 300°C, обнаружены двойные связи типа $-\text{CF}=\text{CF}_2$ (полосы поглощения 1780 и 1360 см^{-1}) и группы CFCI_2 (900 см^{-1}). Старение полимера при 330 и 350°C приводит к образованию, кроме вышеуказанных групп, двойной связи не в конце, а в середине цепи (1705 см^{-1}). Образование такой связи можно объяснить как следствие отрыва хлора и фтора без разрыва полимерной цепи, вероятность которого с повышением температуры возрастает.

Старение полимера на воздухе при 330°C указывает на появление в полимере фторангидридных и хлорангидридных групп (1875 и 1805 см^{-1} соответственно). В результате гидролиза этих групп влагой, содержащейся в воздухе, образуются карбоксильные группы (1770 см^{-1}).

Каталитически влияют на термодеструкцию ПТФХЭ медь и ее сплавы, в меньшей степени серебро, свинец, кадмий. Молибден, ферросилиций инертны, вольфрам оказывает стабилизирующее действие [110]. Предложен ряд стабилизаторов: перекись бария, тетрафенилолово, окиси или нитраты щелочноземельных металлов, газообразный хлор, хлорат калия. Лучшие результаты достигнуты введением смеси броматов или нитратов с нитритами. Широкого применения стабилизация ПТФХЭ не получила.

Радиационная стойкость. Стойкость ПТФХЭ к γ -излучению несколько выше, чем у ПТФЭ. После облучения дозой 0,24 МДж/кг (24 Мрад) ПТФХЭ сохраняет 60—65% разрушающего напряжения при растяжении и 3—80% относительного удлинения [111]. Более высокие значения относятся к продукту с преобладающим содержанием аморфной фазы. В меньшей степени изменяется разрушающее напряжение при изгибе —

на 88% после облучения дозой 0,7 МДж/кг (70 Мрад) [59, с. 290]. При облучении ПТФХЭ наблюдают только деструкцию с образованием в зависимости от условий обычных или перекисных радикалов. Продукты радиолиза в вакууме содержат в основном галогеноуглероды, на воздухе — преимущественно CO_2 . ПТФХЭ может претерпевать и механическую деструкцию, выражающуюся в некотором снижении молекулярной массы при длительном (150 ч и более) дроблении [95].

Химическая стойкость. ПТФХЭ отличается высокой химической стойкостью, хотя в этом отношении несколько уступает ПТФЭ. Он стоек (не изменяется совсем или набухает меньше, чем на 1%) к действию большинства агрессивных сред: кислот различных концентраций (включая плавиковую, олеум, соляную, «царскую водку» и др.), сильных окислителей (перекиси водорода, дымящей азотной кислоты, озона, жидкого кислорода), брома, газообразных фтора и хлора, шестифтористого урана, растворов щелочей. Как и ПТФЭ, он разрушается при действии расплавленных щелочных металлов. ПТФХЭ нестойк к действию жидкого хлора (степень набухания 9—12%), элементарного фтора в момент выделения, тетраоксида азота (степень набухания 8%), 100%-ного олеума. Степень набухания ниже у образцов с повышенной кристаллическостью.

При комнатной температуре ПТФХЭ не растворяется ни в одном из известных органических растворителей, но в некоторых из них набухает (этиловом эфире, тетрахлорэтилене, этилацетате, ксилоле). Растворяется в дихлорбензотрифториде, о-хлорбензотрифториде, мезитиле, ксилоле и некоторых других растворителях при температуре выше их температуры кипения. Более подробно стойкость ПТФХЭ к агрессивным средам и растворителям описана в работах [41, с. 160—167; 111].

Полимер отличается очень низкой паро- и газопроницаемостью. Ниже приведена проницаемость $P \cdot 10^{10}$ (в $\text{см}^3/\text{см}^2$) закаленных пленок полимера толщиной 1 мм за 1 с при 25°C и разности давлений 1333 Па (1 см рт. ст.) к различным газам и парам воды [111]:

N_2	0,05	H_2	9,80
O_2	0,40	H_2O	1,00
CO_2	1,40		

У незакаленных пленок проницаемость несколько выше.

Физико-механические свойства. Основные физико-механические свойства ПТФХЭ приведены в табл. II.2. Несимметричность и полярность основного звена полимера привели к резкому снижению температуры плавления по сравнению с ПТФЭ. С повышением давления температура плавления ПТФХЭ увеличивается. Например, при возрастании давления на 100 МПа (1000 $\text{кгс}/\text{см}^2$) температура плавления ПТФХЭ повышается на 65°C (полиэтилена — на 20°C, а ПТФЭ — на 140°C).

Кроме указанной в табл. II.2 температуры стеклования, у ПТФХЭ наблюдаются твердофазовые переходы при -10 и

—40 °С, а для образца с особо высокой кристалличностью и при 133 °С [59, с. 416].

Совокупность механических и других свойств ПТФХЭ, его способность противостоять длительным нагрузкам дают возможность использовать этот полимер в качестве ценного конструкционного материала. ПТФХЭ отличается высокими прочностными показателями, среди которых особо следует отметить высокое разрушающее напряжение при сжатии, достигающее 250 МПа (2500 кгс/см²) и более. При —269,3 °С (4 К) ПТФХЭ разрушается при нагрузке 300 МПа (3000 кгс/см²). О хороших

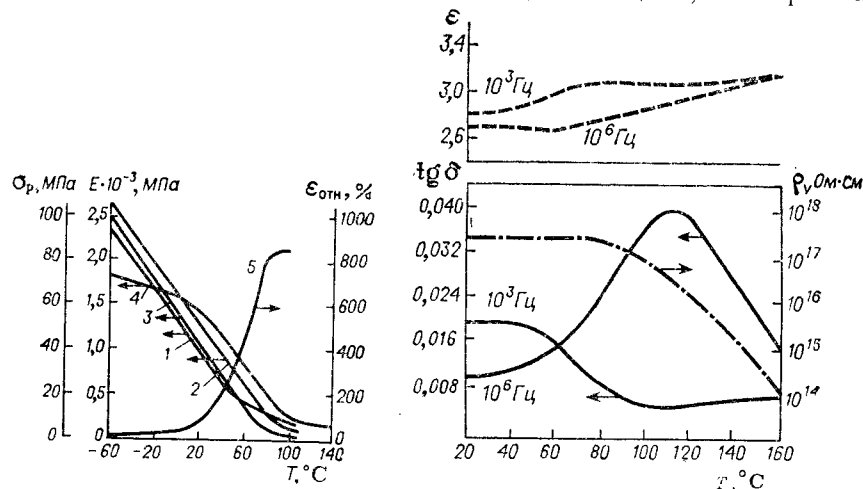


Рис. 11.18. Зависимость механических свойств закаленных (1, 3, 5) и незакаленных (2, 4) образцов ПТФХЭ от температуры:
1—разрушающее напряжение при растяжении; 2, 3—модуль упругости при изгибе; 4—модуль упругости при сжатии; 5—относительное удлинение при разрыве.

Рис. 11.19. Зависимость диэлектрических свойств ПТФХЭ от температуры:
--- диэлектрическая проницаемость; - - - удельное объемное электрическое сопротивление; — тангенс угла диэлектрических потерь.

низкотемпературных свойствах полимера свидетельствует и значение модуля упругости полимера при —196 °С, равное 4220 МПа (42200 кгс/см²). В отличие от ПТФЭ ПТФХЭ практически не обладает хладотекучестью, деформация после снятия нагрузки 60 МПа (600 кгс/см²) составляет всего 4—5%. Механические свойства полимера зависят от температуры (рис. 11.18).

Полярность основного звена привела к ухудшению некоторых диэлектрических свойств, в особенности тангенсов угла диэлектрических потерь ПТФХЭ, что ограничивает его применение при высоких частотах. Однако благодаря высоким значениям электрического сопротивления, электрической прочности и дугостойкости полимер является ценным диэлектриком при низких частотах. Вследствие несмачиваемости водой и отсутствия водопоглощения высокие электрические свойства поли-

мера сохраняются при большой влажности и в условиях тропического климата. Изменение электрических свойств ПТФХЭ в зависимости от температуры и частоты (рис. 11.19) исследовано Михайловым и Сажиним [112], а также рядом других исследователей [59, с. 397].

Одним из ценных свойств ПТФХЭ является прозрачность в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Так, светопрозрачность образцов ПТФХЭ толщиной 1—1,3 мм в видимой и инфракрасной (1,5—7,5 мкм) областях спектра составляет 80—90%, а в ультрафиолетовой (0,2—0,4 мкм) 40—50% (большие значения относятся к закаленным образцам).

Промышленные марки ПТФХЭ имеют ТПП в пределах 240—320 °С. Для изготовления суспензий и для переработки методами экструзии, литья под давлением, прессования рекомендуется марка с ТПП 240—265 °С; для прессования изделий, к которым предъявляют повышенные эксплуатационные требования, — марка с ТПП выше 265 °С, а также фторопласт-3Б.

Применение

ПТФХЭ используют в машиностроении, химической, атомной промышленности, электротехнике, криогенной и космической технике и других отраслях. Благодаря высокой прочности на сжатие, твердости, хорошей химической стойкости он нашел применение для изготовления прокладок, манжетов, уплотнительных колец, втулок, седел и тарелок клапанов, работающих в различных агрессивных средах при высоких давлениях. По данным работы [113], клапаны с мягкими седлами из ПТФХЭ можно эксплуатировать в интервале температур от —200 до 200 °С, при давлении до 40 МПа (400 кгс/см²). Уплотнения из ПТФХЭ в течение нескольких лет сопротивляются дымящей серной кислоте, они работоспособны в контакте с азотной, соляной кислотами при 90 °С и повышенном давлении [114, с. 57].

Низкая газопроницаемость и хорошие прочностные свойства позволяют использовать мембраны из ПТФХЭ в клапанах и измерительных приборах. В частности, непористые мембраны из этого полимера применяют для выделения гелия из смесей, содержащих кислород, азот, окись углерода [59, с. 15].

В виде различных деталей (соединительных вставок, панелей радиоламп, каркасов катушек, электронных деталей) ПТФХЭ используют в электротехнике и электронике. Высокие значения объемного электрического сопротивления, электрической прочности и сохранность электрических свойств в условиях повышенной влажности позволяют применять его в качестве диэлектрика в особо ответственных назначениях. Изоляция из стекловолокна, пропитанного ПТФХЭ, может быть использована при производстве специальных кабелей для авиационной

промышленности. Изоляцию проводов, нанесенную из суспензии ПТФХЭ, успешно применяют в насосах, у которых обмотка полностью погружена в воду [114, с. 39].

Пленки из ПТФХЭ используют для производства конденсаторов, транспортных лент термокопировальных аппаратов, упаковки медикаментов, реактивов, ценных инструментов, деталей электронной аппаратуры и т. п. Стойкость ПТФХЭ к фторпроизводным урана позволила применять его в производстве атомной энергии [41, с. 79; 114, с. 69].

Благодаря прозрачности ПТФХЭ рекомендуется для изготовления смотровых стекол, измерителей уровня, химической посуды, деталей медицинского оборудования, пригодных к стерилизации.

В виде суспензий ПТФХЭ широко применяют для нанесения антикоррозионных покрытий на различные емкости, бункеры, конвейеры, смесители, насосы, клапаны и другие изделия. Покрытия из ПТФХЭ обладают высокими защитными свойствами, хорошей адгезией к металлу, абразиво- и износостойкостью. Для антикоррозионной защиты можно применять и стеклоткань, пропитанную ПТФХЭ, а также слоистый пластик, получаемый опрессовыванием пропитанной стеклоткани. Такую стеклоткань можно использовать и в качестве пазовой изоляции электродвигателей [41, с. 284].

Из полимера изготавливают стойкие к агрессивным средам фильтры [41, с. 281], волокна, ткани. Установлена возможность применения ПТФХЭ в качестве материала для создания ракетных топлив, в пиротехнике [59, с. 15].

Возрастающее использование криогенных жидкостей в космосе и химической промышленности открыло новые области применения ПТФХЭ. Этому способствовал комплекс таких свойств полимера, как хорошие низкотемпературные характеристики, низкий коэффициент термического расширения, хорошая сохранность размеров изделия в сочетании с устойчивостью к жидкому кислороду [94, с. 211]. В некоторых случаях ПТФХЭ используют даже при температуре, близкой к абсолютному нулю [111]. По работоспособности в вакууме полимер превосходит даже такие материалы, как алюминий, фарфор [94, с. 211], что весьма ценно для использования его в условиях космоса.

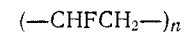
Низкомолекулярные полимеры ТФХЭ

Кроме высокомолекулярного ПТФХЭ промышленное развитие получили низкомолекулярные полимеры ТФХЭ с молекулярной массой 500—1300. Такие полимеры, представляющие собой масло- и воскообразные продукты, получают радикальной полимеризацией ТФХЭ в растворе хлороформа или четыреххлористого углерода (являющихся одновременно и регуляторами длины цепи) при 80—150 °С в присутствии больших количеств (1—3%) перекиси бензоила [41, с. 83]. Получаемую в виде

жидкости смесь полимеров после отгонки растворителя разгоняют на фракции и стабилизируют фторидом кобальта. Низкомолекулярные полимеры получают и пиролизом ПТФХЭ.

Фторхлоруглеродные масла устойчивы к температуре до 250 °С, их можно эксплуатировать до 200—230 °С, так как в отличие от минеральных масел они не теряют смазывающей способности при указанных температурах. Эти полимеры устойчивы к агрессивным средам: дымящей азотной кислоте, олеуму, перекиси водорода, хлору, бром, галогеноводородам, пятифтористой сурьме и другим веществам. Выдерживают воздействие кислорода до 200 °С при 14 МПа (140 кгс/см²) [115]. Применяются для смазки клапанов, кранов, компрессоров, насосов, работающих в агрессивных средах, в частности в контакте с кислородом, для пропитки сальниковых уплотнений, прокладок, в качестве термо- и коррозионностойких жидкостей, диэлектриков. Могут применяться и для пластификации ПТФХЭ.

ПОЛИВИНИЛФТОРИД



Начало опытного производства поливинилфторида (ПВФ) относится к 1959 г. Промышленное производство пленки тедлар начато в США в 1963 г., а смолы делвар — с 1965 г. Опытная установка по производству ПВФ в Японии вступила в строй в 1970 г. В СССР ПВФ выпускают в опытных масштабах с 1967 г. под названием фторопласт-1.

Получение *

ПВФ получают суспензионной полимеризацией винилфторида (ВФ) при повышенных температуре и давлении под влиянием различных иницирующих и каталитических систем или ионизирующих излучений.

Долгое время основным условием получения ПВФ высокой молекулярной массы с хорошим выходом являлось использование высоких концентраций ВФ, которые достигались полимеризацией при высоких давлениях. Действительно, повышение концентрации малоактивного мономера ВФ подавляет рекомбинацию высокоактивных радикалов ВФ и другие реакции обрыва и переноса цепи, приводящие к получению низкомолекулярных продуктов. Первые патентные сообщения о получении высокомолекулярного ПВФ при высоком давлении 15—100 МПа (150—1000 кгс/см²) и температуре 50—200 °С опубликованы в 1947 г. [116].

Результаты исследования свободнорадикальной полимеризации ВФ при давлении 25—100 МПа (250—1000 кгс/см²) и температуре 60—150 °С впервые приведены в работе [117].

* См. также [59; 142; 143, с. 522—540].

В качестве инициаторов использованы органические перекиси (перекиси бензоила, ди-*трет*-бутила и др.) и азосоединения [2,2-азобис (4,4-диметилвалеронитрил), 2,2-азобис (изобутиронитрил) и др.]. Полимеры, полученные в присутствии инициаторов, активных при высоких температурах (выше 125 °С), имеют более низкую молекулярную массу и более разветвленные цепи, чем при использовании низкотемпературных инициаторов, например перекиси бензоила. Молекулярная масса и выход полимера уменьшаются с увеличением концентрации инициатора и температуры полимеризации. Повышение давления увеличивает выход и молекулярную массу полимера. Содержание в мономере кислорода в количестве 0,05%, а также присутствие 2% ацетилена ингибирует полимеризацию. В небольших количествах ацетилен резко снижает молекулярную массу полимера, при этом получают хрупкие продукты. Присутствие 0,0135% кислорода ускоряет полимеризацию.

Описан процесс непрерывной полимеризации ВФ в однородной дисперсионной среде, при постоянных температуре и давлении, непрерывном введении мономера, воды и инициатора и непрерывном удалении ПВФ [118]. После отделения полимера вода может быть очищена и возвращена в цикл. В качестве эффективных диспергаторов при полимеризации предложены метилцеллюлоза, эфиры глюкозы, сополимеры этилена, винилацетата и аллилового спирта с малеиновой кислотой или ее ангидридом.

Представляет интерес двустадийный непрерывный процесс получения ПВФ [118]. На первой стадии (в первом реакторе) образуются активные центры полимеризации (ядра), а затем на второй стадии (во втором реакторе) в присутствии водорастворимого инициатора при 90—140 °С и давлении 25—100 МПа (250—1000 кгс/см²) ВФ превращается в полимер.

Синтез ПВФ, пригодного для нанесения покрытий в виде дисперсии с частицами сферической формы диаметром 0,05—2,5 мкм, осуществляют в водной суспензии при 50—75 °С и давлении 35—70 МПа (350—700 кгс/см²) в присутствии тонкоизмельченных, не растворяющихся в воде, твердых веществ (металлические порошки, окислы металлов или тонкоизмельченные полимеры). Они действуют в качестве «зародышеобразующих» центров полимеризации, покрываются полимером и уже не могут быть отделены от него [119].

Для получения стойкого при хранении органоэполя ПВФ, способного непосредственно экструдироваться в профилированные изделия (например, в самонесущую пленку), ВФ полимеризуют при 55—140 °С и давлении 7—105,5 МПа (70—1055 кгс/см²) в водном растворе диметилсульфоксида, при содержании воды до 85% от общей массы раствора [120].

Применение высокого давления связано с созданием специального оборудования и повышенными требованиями по его обслуживанию. Поэтому уже в начале 1960-х гг. появились

публикации по исследованию полимеризации ВФ при существенно более низких давлениях с инициаторами и каталитическими системами, активными при низких температурах, или с использованием γ -излучения.

Полимеризация ВФ может осуществляться в присутствии каталитических систем типа Циглера — Натта [121], алкильных соединений бора [122], кадмия и цинка [123] и координационных соединений боралкилов с аммиаком, гидразином, гидроксил-амином и аминами [124]. В качестве инициаторов полимеризации используются также органические соединения свинца и олова (тетраэтилсвинец или тетраэтилолово) и неорганический активатор, повышающий каталитическую активность соединений свинца и олова (соли щелочных металлов или аммония, или соли трехвалентного железа) [125]. Эффективной каталитической системой при 30 °С является, как и при полимеризации винилхлорида, растворимая система ванадийокситрихлорид — триизобутилалюминий — тетрагидрофуран. Все три компонента необходимы для образования активного катализатора [121].

В качестве инициаторов, способных к гомолитическому распаду с образованием свободных радикалов при более низких температурах, исследованы перфторацилы и эфиры пероксидикарбоновых кислот [126]. При полимеризации ВФ в присутствии инициатора полимеризации диизопропилпероксидикарбоната в спирто-водной среде или в среде вода — органический амид при 30—60 °С и давлении 5,6 МПа (56 кгс/см²) образуется высокомолекулярный полимер с характеристической вязкостью 1,0—4,0 дл/г [126].

При полимеризации ВФ в массе в присутствии диизопропилпероксидикарбоната при 40 °С выход составляет 90%, молекулярная масса равна $12,51 \cdot 10^4$, а при полимеризации в гептане при 20 °С выход 40%, молекулярная масса $4,43 \cdot 10^4$. Порядок реакции по инициатору 0,58, по мономеру 1,1 (рис. II. 20) [126].

Кинетические исследования полимеризации с использованием металлалкилов в качестве инициаторов показали, что, как и в случае перекисных инициаторов, зависимости начальной скорости процесса от концентраций мономера и инициатора имеют порядок 1 и 0,5 соответственно [121]. Энергия активации инициирования металлалкилами, например системой боралкил — кислород, равна 29 кДж/моль (7 ккал/моль) и несколько превышает значение, рассчитанное для свободнорадикальной полимеризации большинства обычных мономеров [19—27 кДж/моль (4,5—6,5 ккал/моль)]. В отсутствие кислорода энергия активации значительно выше [105 кДж/моль (25 ккал/моль)]. На выход полимера влияет соотношение кислорода и триалкилбора, наибольшая степень превращения наблюдается при отношении кислород: боралкил равном 0,5 [121].

Молекулярная масса зависит от природы инициирующей системы. В случае диалкилпероксидикарбонатов и боралкилов

характеристическая вязкость ПВФ достаточно высока (1—6 дл/г), при использовании катализаторов Циглера—Натта она не превышает 0,3 дл/г, что является существенным недостатком каталитических систем типа Циглера—Натта.

Полимеризация ВФ с различными инициаторами (перекиси, боралкилы, редокс-системы) в присутствии растворителя *трет*-бутилового спирта протекает с более высокой скоростью и до более высоких степеней превращения с получением высокомолекулярного полимера с характеристической вязкостью 2—6 дл/г [127].

В 1960-х гг. появились работы по полимеризации ВФ иницированием γ -лучами (источник облучения ^{60}Co). Изучена зависимость выхода полимера от дозы излучения и температуры [128]. Начальная скорость радиационной полимеризации

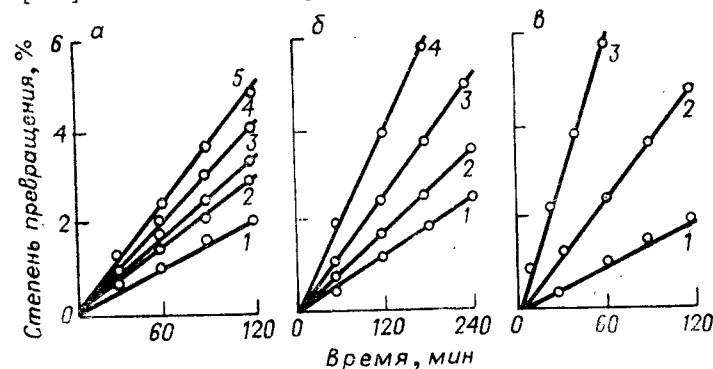


Рис. 11.20. Зависимость кинетики полимеризации ВФ от концентрации диизопротилпероксидкарбоната [ДИПДК] (а), ВФ (б) и температуры (в):

а: 1—0,28; 2—0,45; 3—0,54; 4—0,83; 5—0,98% [ДИПДК] от массы ВФ.
б: 1—3,07; 2—4,60; 3—6,11; 4—9,20 моль/л ВФ; [ДИПДК]=0,98% от массы ВФ; 30 °С.
в: [ДИПДК]=0,98% от массы ВФ; 1—20 °С; 2—30 °С; 3—40 °С.

ВФ зависит от интенсивности излучения в степени 0,7. Увеличение скорости радиационной полимеризации присуще гетерогенным процессам.

Радиационная полимеризация ВФ может осуществляться в жидкой фазе под давлением насыщенных паров 0,1—3,7 МПа (1—37 кгс/см²) (см. рис. 11.1 и стр. 20) [129]. При мощности дозы излучения от 0,05 до 0,3 Вт/кг (5—30 рад/с) скорость радиационной полимеризации ВФ пропорциональна мощности дозы в степени 0,67. Отклонение порядка реакции по инициатору также объясняется влиянием гетерофазности процесса полимеризации, вследствие нерастворимости образующегося полимера в мономере.

В случае радиационной полимеризации ВФ в газовой фазе при 38 °С и давлении паров мономера 2,75 МПа (27,5 кгс/см²) [130] выход полимера пропорционален времени облучения, а скорость реакции постоянна при мощности 0,1 и 0,2 Вт/кг

(10 и 20 рад/с). При мощности дозы излучения 0,7 и 1 Вт/кг (70 и 100 рад/с) скорость полимеризации растет до выхода 250—280 г/л и затем снижается.

Радиационная полимеризация ВФ в массе при —78 °С в присутствии и без перекиси бензоила протекает в нестационарных условиях с изменением скорости во времени [130]. При проведении полимеризации в среде растворителей (четырёххлористый углерод, бензол) скорость реакции пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Фотоиницированная полимеризация ВФ в массе, растворе диметилсульфоксида и других растворителей в присутствии инициатора перекиси ди-*трет*-бутила проходит с высокой скоростью и степенью превращения 100% [131].

Полимеризация ВФ с инициаторами — эфирами пероксидкарбоновых кислот, на каталитических системах типа Циглера—Натта, боралкильных соединений и координационных соединений последних, например, с аммиаком, гидразином, аминами, а также под действием γ -излучения протекает по свободнорадикальному механизму при 0—50 °С, т. е. при более низкой температуре, чем критическая температура ВФ (54,7 °С), и при низких давлениях 0,1—5,5 МПа (1—55 кгс/см²).

ВФ легко сополимеризуется по свободнорадикальному механизму практически со всеми виниловыми мономерами теми же способами, как и при гомополимеризации, и способен к привитой сополимеризации.

Молекулярная масса и структура

Исследованиями молекулярной массы M и молекулярно-массового распределения (ММР) ряда образцов ПВФ посредством измерения характеристической вязкости растворов $[\eta]$ и константы седиментации S установлены следующие зависимости [132]:

$$[\eta] = 6,52 \cdot 10^{-5} M^{0,8}; \quad S = 0,0929 M^{0,4}$$

Характеристическую вязкость измеряли в растворе диметилформамида при 90 °С, а кинетику седиментации исследовали при 100 °С. Характеристическая вязкость исследованных образцов находится в пределах 0,88—3,2 дл/г, молекулярная масса $1,43 \cdot 10^5$ — $6,54 \cdot 10^5$, константа седиментации 10,4—19,7. Отклонение полученного отношения $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,5$ —2,6 от нормального распределения $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ объясняется разветвленностью ПВФ [132].

Молекулярная цепь ПВФ содержит только один атом фтора, и этим определяется существенное его отличие от других фторполимеров. Справедливо было бы сравнивать ПВФ с более близким ему по природе полиэтиленом (ПЭ) или поливинилхлоридом (ПВХ). Как и ПЭ, но в отличие от ПВХ, ПВФ — кристаллический полимер со степенью кристалличности

30—50%. ПВФ, полученный в присутствии обычных свободно-радикальных инициаторов, имеет беспорядочно ориентированную (атактическую) молекулярную структуру и содержит до 32% звеньев, соединенных по типу «голова к голове», т. е. в полимерной цепи одно мономерное звено из каждых шести присоединяется «обратно». Степень стереорегулярности образцов ПВФ, синтезированных на катализаторах Циглера — Натта, а также при иницировании полимеризации боралкилами, существенно не улучшается. У образцов обнаружен один и тот же тип спектров дифракции рентгеновских лучей; полимеры отличаются лишь повышенными степенью кристалличности и температурой плавления кристаллитов [121], что обусловлено более регулярным присоединением по типу «голова к хвосту». С понижением температуры полимеризации повышается регулярность ПВФ за счет уменьшения аномальных мономерных связей «голова — голова», «хвост — хвост» и разветвлений цепи полимера.

В результате исследования ИК-спектров ПВФ в поляризованном свете сделано предположение о существовании синдиотактической структуры полимера без количественной оценки этой структуры [4]. Это предположение нуждается в дополнительной проверке.

Под воздействием ионизирующих излучений ПВФ претерпевает процессы структурирования и разрушения. Последние протекают медленнее, чем у ПТФЭ. При исследовании ПВФ методами рентгеновской дифракции при γ -облучении ^{60}Co дозами 1,0—1,1 МДж/кг (100—1100 Мрад) обнаружено постепенное уменьшение интенсивности аморфного гало за счет частичной кристаллизации участков цепей, находящихся в аморфных областях, с получением дефектных кристаллитов. При дозах, близких к 10 МДж/кг (1000 Мрад), различие между порядком и плотностью кристаллитов и аморфных участков практически исчезает, и полимер становится как бы полностью кристаллическим, состоящим из дефектных кристаллитов [133].

При введении в ПВФ пластификаторов (дибутил- и диоктилфталата) разрушаются надмолекулярные структурные образования и возникает молекулярная (внутрипачечная) пластификация. Структурная (межпачечная) пластификация без разрушения надмолекулярной структуры ПВФ наблюдается при добавлении бутилстеарата [134].

Свойства

ПВФ по термо- и химической стойкости существенно уступает другим фторсодержащим полимерам. Однако по сравнению с ПЭ наличие даже одного атома фтора в мономерном звене ПВФ приводит к повышенной тепло- и светостойкости,

устойчивости к термическому старению и ряду агрессивных сред, возрастанию механической прочности и т. д. С другой стороны, нарушение симметрии в конфигурации молекулы и возникновение полярности в полимерной цепи ПВФ ухудшает диэлектрические свойства ПВФ, по сравнению с ПЭ.

Термостойкость. ПВФ устойчив на воздухе до 175—180 °С. При более высоких температурах он подвержен разрушению с разрывом связей С—С. Этот процесс сопровождается отщеплением атомов водорода и фтора с выделением HF. Термическая деструкция в вакууме при 370—500 °С ведет к образованию HF и фрагментов с различной длиной углеродной цепи (см. рис. II.2) [6]. При термической деструкции радиационного ПВФ на воздухе наибольшая скорость выделения HF наблюдается в начале процесса, затем скорость распада уменьшается. Скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка [135].

Температура плавления ПВФ, полученного иницированием полимеризации перекисными инициаторами, примерно 190—200 °С; температура его термического разложения 220—240 °С, она близка к температуре течения расплава ПВФ (около 220 °С). На разложение ПВФ при этих температурах оказывают влияние даже следы некоторых окислов, таких, как SiO_2 и Al_2O_3 [136]. Аналогичный результат получается при прогреве ПВФ в емкостях из стекла разных марок (жаростойкого и молибденового). Примеси соединений бора в стекле оказывают каталитическое влияние на разложение полимера с выделением HF, сопровождаемое значительными потерями массы ПВФ [137].

При переработке в ПВФ необходимо вводить стабилизаторы, смазки, высококипящие растворители и другие модифицирующие добавки, так как температура плавления полимера близка к температуре разложения. Термостабилизаторы применяются обычно такие же, как и для ПВХ.

Другим перспективным способом расширения температурного интервала переработки ПВФ является его модификация в процессе полимеризации небольшими добавками сомономеров, сохраняющих полезные свойства ПВФ и улучшающих его термостойкость без снижения температуры плавления или же снижающих температуру плавления ПВФ без ухудшения термостойкости.

При введении в полимеризационную смесь ВФ небольших количеств 1,1-дифторизобутилена, изобутилена [менее 3% (масс.)], бицикло[1, 2, 2]гептена-2 [138] получают сополимеры ВФ с более низкой температурой плавления, что позволяет перерабатывать их без разложения методами экструзии и литья под давлением.

Модифицированный ПВФ получается при добавлении в процессе полимеризации небольших количеств ТФЭ, ГФП [139].

а также гексафторацетона, при этом температура плавления не снижается, а термостойкость улучшается, так как фторированные звенья в полимерной цепи ПВФ препятствуют развитию радикально-цепного процесса дегидрофторирования вдоль полимерной цепи ПВФ.

По данным [139], сополимер ВФ, содержащий всего 1% (мол.) ВДФ или ТрФЭ, имеет значительно более высокую температуру разложения, чем

ПВФ, и способен перерабатываться экструзией из расплава.

К снижению температуры плавления полимера наряду с увеличением содержания аморфной фазы и растворимости полимера при комнатных температурах приводят также реакции в цепях полимера, например хлорирование ПВФ [140].

Химическая стойкость.

ПВФ устойчив к действию щелочей и большинства неорганических кислот, не обладающих сильными окислительными свойствами. На него не оказывают влияния такие обычные растворители, как углеводороды, хлорированные и ароматические углеводороды, низшие спирты и кетоны, петролейный эфир, гидролизующие агенты. При

Рис. II.21. Зависимость диэлектрической проницаемости при 10^3 и $5 \cdot 10^3$ Гц (1), удельного объемного электрического сопротивления (2) и тангенса угла диэлектрических потерь (3) ПВФ от температуры.

температуре около 100°C ПВФ растворяется в полярных растворителях, например в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, а также в циклогексаноне, тетраметилмочевине, при этом последующее понижение температуры вызывает высаживание полимера из раствора в виде студня. Обработка образцов пленки ПВФ 10%-ными растворами едкого натра и соляной кислоты при 60°C в течение 7 сут не вызывает никаких изменений в механических свойствах пленки. При обработке ПВФ двух- и трехфтористым азотом при 80 — 100°C в полимере образуются поперечные связи. Пленки ПВФ имеют сравнительно низкую газопроницаемость. Ниже приведены значения газопроницаемости [$P \cdot 10^{13}$, кг/(с·м·Па)] пленок различных по-

лимеров для разных газов [136]:

	N ₂	O ₂	CO ₂
Поливинилфторид	0,012	0,049	0,289
Поливинилхлорид	0,077	0,231	1,155
Полиэтилен низкого давления	0,139	0,393	1,617

Примечание. Для поливинилфторида данные при 25°C , для остальных полимеров при 30°C .

Диэлектрические свойства. Диэлектрические свойства ПВФ достаточно высоки (см. табл. II.2). Пленки ПВФ обладают высокими диэлектрической проницаемостью и электрической прочностью при удовлетворительных значениях тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного электрического сопротивления. С изменением температуры диэлектрические свойства ПВФ изменяются (рис. II.21) [134].

Механические свойства. К наиболее выдающимся свойствам ПВФ следует отнести высокие механическую прочность, твердость, стойкость к истиранию и многократным перегибам, атмосферостойкость, стойкость к маслам и смазкам, загрязнениям, гидрофобность. Сопротивление ПВФ к многократным перегибам характеризуется следующими данными: число перегибов пленки при 25°C составляет 70 000, при -17°C 40 000. Разрушающее напряжение и модуль упругости ПВФ мало изменяются после выдержки образца в среде водяного пара в течение 1500 ч. Высокие прочностные свойства ПВФ существенно не изменяются после воздействия жестких атмосферных условий, УФ-лучей как в естественных условиях, так и при длительной экспозиции в приборах для ускоренных испытаний. Пленка ПВФ после 25 лет выдержки в атмосферных условиях не обесцвечивается, остается гибкой и на 50% сохраняет начальную прочность.

Абразивостойкость покрытий из ПВФ высока по сравнению с другими полимерами [136]:

	K _{абр}
Поливинилфторид	46—58
Полипропилен	40
Политетрафторэтилен	34
Эпоксидная смола	28
Полиакрилат	26

Примечание. K_{абр} выражается в литрах песка, требуемого для эрозии пленки толщиной 0,025 мм до обнаженного металла.

Пленки и покрытия из ПВФ не выцветают, не теряют глянца, приставшие к ним загрязнения (жиры, пищевые продукты, краски и др.) легко смываются обычной влажной уборкой. Прозрачные пленки из ПВФ хорошо пропускают солнечные лучи в близкой к ультрафиолетовой, видимой и близкой к инфракрасной областях спектра. Светопропускание в видимом свете составляет 80%.

ПВФ способен к формованию, сварке, склеиванию, пленки ПВФ поддаются матированию, тиснению, штампованию.

Плотность ПВФ наименьшая по сравнению со всеми другими фторсодержащими полимерами, что позволяет получать из него наиболее легкие изделия.

Применение

ПВФ выпускают главным образом в виде свободных пленок (различных марок по толщине, ширине и цвету), порошка и дисперсии для получения покрытий методом спекания. Пленки получают экструзией с использованием латентных растворителей* для снижения температуры экструзии (см. гл. VII). Растворы, дисперсии, пластизолы, органоэпокси на основе ПВФ можно наносить на различные субстраты (см. гл. VII). Для приготовления растворов используют низкомолекулярный полимер, его концентрация в растворе не превышает 25%. Дисперсии получают на основе высокомолекулярного ПВФ, его концентрация в латентных растворителях достигает 70% (масс.).

В зависимости от назначения пленки и покрытия ПВФ могут быть матовыми, блестящими, прозрачными, пигментированными. У пленок, предназначенных для дублирования, одну или обе поверхности подвергают активированию для улучшения восприимчивости к клеям. Это достигается поверхностной обработкой пленки химическими реагентами, высокочастотным искровым разрядом и другими приемами, с помощью которых в полимере возникают функциональные группы, способные взаимодействовать с клеем. Эффективны клеи на основе термопластичных (полиакрилаты), термореактивных (эпоксидные смолы) и эластомерных (полиэфир, бутадиен-нитрильные или акрилатные каучуки) материалов. Перед использованием клеи рекомендуются подогреть.

ПВФ применяют там, где наилучшим образом используются его отличительные свойства: стойкость к атмосферной и химической коррозии, механическая прочность, долгий срок службы (25—30 лет). В основном ПВФ используют в строительстве (промышленном и гражданском) и в химической промышленности.

В строительстве ПВФ применяют в виде всевозможных строительных и фасадных элементов в промышленных сооружениях, для получения защитных и декоративных покрытий на панелях, кровлях. Хорошо зарекомендовала себя пленка ПВФ при защитно-декоративной отделке строительных панелей из гальванизированной стали, листовой стеклоткани. Такие панели применяют для наружной облицовки стен общественных зданий, школ, спортивных сооружений, вокзалов, магазинов, же-

* Латентные растворители — вещества с высокой температурой кипения, способные растворять ПВФ при повышенных температурах, но ниже температуры плавления полимера. К числу применяемых латентных растворителей относятся диметилфталат, дибутилсебацат, диметилсульфоксид, бутиролактон и др.

лезнодорожных вагонов. Подобные покрытия прочны, не теряют цвета и блеска, предотвращают эрозию и разрушение поверхности листов, не требуют ухода в течение нескольких лет. Пленки могут наслаиваться на неметаллические субстраты (стекло, фанера, дерево, твердый строительный картон, асбобетон, усиленные стекловолокном полиэфир, АБС-пластики, кровельные материалы), значительно удлиняя срок службы этих материалов и улучшая их внешний вид.

Стальные ленты покрывают пленкой ПВФ с помощью активированных клеев каландрованием при 200°C. Наслоение пленки на пластмассовые материалы можно также проводить методом каландрования. Благодаря высокой стойкости к истиранию в сочетании с высоким удлинением пленка выдерживает неоднократно расширение и сжатие при деформации строительных материалов.

Слоистый листовый материал для покрытия и защиты различных поверхностей, в частности крыш и стен зданий, получают пропиткой асбестового войлока различными полимерными материалами, а затем к нему приклеивают пленку ПВФ, содержащего до 25% (масс.) непрозрачного пигмента (например, технический углерод).

ПВФ успешно применяют для футерования емкостей. Контейнеры и бочки, покрытие ПВФ, предназначаются для транспортирования корродирующих продуктов. Покрытие толщиной 25—50 мкм получают пневмо- или электростатическим распылением с последующим спеканием частиц полимера на поверхности емкости. При нанесении покрытий на металлы имеет значение правильный выбор растворителей: для емкостей из алюминия применяют низкокипящие растворители, для стали — высококипящие.

В химической промышленности поливинилфторидом можно покрывать и облицовывать трубы, вентиляторы, реакторы, сушильные подносы и др.

Пленку ПВФ успешно применяют для отделки интерьеров современных самолетов, для покрытия обоев на тканевой основе, а также в качестве самонесущих конструкций в парниках и теплицах. Пленку ПВФ используют также для предотвращения прилипания слоистых пластиков к форме при их запрессовке при температуре до 205°C.

Поливинилфторидом можно покрывать детали, например, стиральных и посудомоечных машин.

В качестве электроизоляционного материала ПВФ можно применять в конденсаторах, а также для наружной электроизоляции, для защитной изоляции бытовых электроприборов. Пленка ПВФ пригодна для упаковки химических реактивов и фармацевтических препаратов.

Оценка гигиенических свойств покрытий из фторопласта-I дана в работе [141].

Поливинилиденфторид (ПВДФ) появился на мировом рынке в начале 1960-х гг. ПВДФ выпускают под названиями: в СССР фторопласт-2 и фторопласт-2М (модифицированный ПВДФ) с 1964 г., в США кайнар с 1961 г., в Японии KF-полимер с 1967 г., в ФРГ видар и пвфепл-20 с 1971 г., в Бельгии солеф с 1974 г., во Франции форафлон с 1975 г.

Получение *

ВДФ, как и ВФ, длительное время считался трудно полимеризующимся продуктом, полимеризация которого протекает при высоком давлении. Высокомолекулярный ПВДФ получен полимеризацией в среде этилен-, пропилен- или бутиленоксида под давлением 50—100 МПа (500—1000 кгс/см²) или в массе под давлением 5—10 МПа (50—100 кгс/см²) при 100—150°C при иницировании полимеризации органическими перекисями (перекиси ди-*трет*-бутила или изобутилена) [144].

При полимеризации ВДФ эмульсионным способом при 50—130°C и давлении 2,1—8,4 МПа (21—84 кгс/см²) получен высокомолекулярный полимер с хорошим выходом при использовании в качестве инициаторов полимеризации персульфата аммония, перекиси водорода или перекисей двухосновных кислот, а в качестве поверхностно-активных веществ — перхлорбензойных, перхлорфталевых кислот, аммонийных солей фторхлорсодержащих карбоновых кислот, например $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_5\text{COONH}_4$ и др. Эмульсионную полимеризацию ВДФ проводят в водной среде или в разбавленных водных растворах низших кетонов, спиртов или простых эфиров [145]. В результате эмульсионной полимеризации получают ПВДФ в виде дисперсии, содержащей около 20% твердых частиц размером 0,2 мкм. Характеристическая вязкость полимера более 1,0 дл/г.

За последние 10—15 лет опубликованы работы по полимеризации ВДФ при более низких температурах и давлении в присутствии низкотемпературных инициаторов и каталитических систем или ионизирующих излучений.

ПВДФ получен полимеризацией ВДФ в присутствии катализаторов типа Циглера—Натта [146] (например, диспергированных в метилхлориде катализаторов, приготовленных из тетраизопропилата титана и триизобутилалюминия, или из ванадияацетилацетоната и диизобутилалюминийфторида). Синтезированный этим способом ПВДФ, как и ПВФ, не обладает стереорегулярностью, имеет лишь улучшенный молекулярный порядок цепей [122]. Механизм реакции полимеризации — свободнорадикальный.

Среди низкотемпературных инициаторов полимеризации ВДФ особенно привлекают внимание эфиры пероксидикарбоновых кислот. Такие перекиси характеризуются низкой температурой диссоциации радикалов, что позволяет вести процесс при температуре, близкой к критической температуре ВДФ (30,1°C). Суспензионная полимеризация ВДФ в присутствии диалкилпероксидикарбонатов осуществляется при температуре от 0 до 50°C, давлении до 4 МПа (40 кгс/см²) и концентрации инициатора 0,01—3,0% (масс.) по отношению к мономеру [147]. Реакционной средой служат вода, *трет*-бутиловый спирт, ацетон или их смесь с водой. В качестве регуляторов полимеризации могут быть использованы такие соединения, как кетоны с 3—4 атомами углерода и насыщенные линейные углеводороды, содержащие 3—12 атомов углерода. При полимеризации ВДФ с применением инициатора диизопропилпероксидикарбоната в присутствии 0,1% метилцеллюлозы при 20°C получен ПВДФ с выходом 98% и характеристической вязкостью в диметилформамиде 2,26 дл/г [147]. В случае использования 0,001—5% бутилизопропилпероксидикарбоната [148] полимеризацию ВДФ можно проводить в суспензии, эмульсии или в растворе при 60—150°C и давлении 1—10 МПа (10—100 кгс/см²), при этом полимеризация протекает с большой скоростью даже при низком давлении, образующийся ПВДФ имеет высокую степень полимеризации. Этот способ пригоден для получения ПВДФ в промышленности [148]. Недостатком процесса полимеризации фторолефинов с применением низкотемпературных инициаторов является все же невысокая скорость процесса и повышенная взрывоопасность таких активных инициаторов.

В качестве одного из способов повышения скорости процесса предложен способ синтеза сначала при температуре, лежащей ниже критической температуры мономера, а затем после достижения необходимой конверсии, когда скорость процесса замедляется, при температуре, превышающей на 10—20°C критическую температуру мономера [149]. Для разложения остатков инициатора и улучшения электрических свойств ПВДФ, полученного полимеризацией в присутствии органической перекиси, например дипропилпероксидикарбоната, перед сушкой предложено проводить термообработку полимера при 70—120°C в присутствии воды, например, около 10% (масс.) в течение 2 ч [150].

Исследована полимеризация ВДФ под действием ионизирующих излучений (⁶⁰Co) в интервале мощности доз излучения 0,01—38 Вт/кг (1—300 рад/с) в жидкой фазе под давлением 0,1—3,7 МПа (1—37 кгс/см²) и в газовой фазе под давлением 2,5—5,0 МПа (25—50 кгс/см²) (рис. II.22) [1, 129]. На скорость полимеризации как в жидкой, так и в газовой фазе существенное влияние оказывает мощность дозы излучения. Средняя скорость полимеризации ВДФ в жидкой фазе при мощности дозы излучения 0,01 Вт/кг (1 рад/с) составляет 2%/ч, при 0,3 Вт/кг

* См. также [59; 143, с. 600—617].

(30 рад/с) скорость возрастает до 15,5%/ч, а при полимеризации в газовой фазе при мощности дозы 0,06 Вт/кг (6 рад/с) средняя скорость полимеризации составляет 7%/ч [1, 129]. При радиационной полимеризации ВДФ в жидкой фазе с увеличением мощности дозы от 0,01 до 3 Вт/кг (1—30 рад/с) одновременно с увеличением скорости реакции наблюдается снижение радиационно-химического выхода [129]. На основании кинетических исследований реакции полимеризации ВДФ радиационным методом сделано заключение о свободнорадикальном механизме реакции. При полимеризации в жидкой фазе общая энергия активации 27,2 кДж/моль (6,5 ккал/моль). В газовой фазе (в интервале от 35 до 80 °С) скорость полимеризации ВДФ при повышении температуры возрастает до определенного максимума, а затем уменьшается; общая энергия активации изменяется от 28,5 до —46,1 кДж/моль (от 6,8 до —11 ккал/моль).

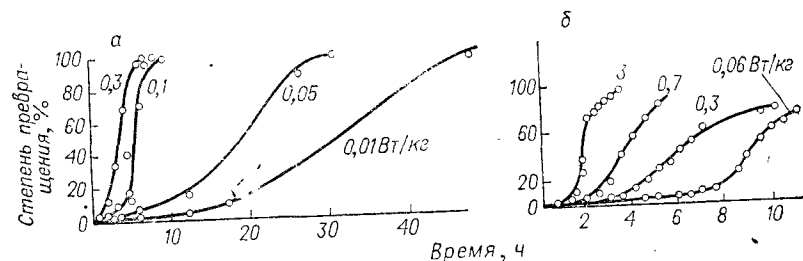


Рис. 11.22. Кинетические кривые радиационной полимеризации ВДФ в жидкой (а) и в газовой фазе (б) при различных мощностях доз излучения.

Изменение знака энергии активации происходит в области температуры максимальной скорости полимеризации и обусловлено влиянием продуктов радиолиза и гетерогенностью процесса [129].

Возможна также радиационная полимеризация ВДФ в растворе с применением нефторированных (кетоны, сложные эфиры, диметилсульфоксид) и фторированных (трифторуксусная кислота, гидрат гексафторацетона) растворителей при 0—35 °С [151]. Полимер характеризуется более высокими степенью кристалличности и температурой плавления, чем у суспензионного полимера.

Молекулярная масса и структура

Молекулярная масса и степень полидисперсности ПВДФ могут быть оценены по соотношениям, связывающим молекулярную массу M , характеристическую вязкость $[\eta]$ и коэффициент седиментации S :

$$[\eta] = 3,77 \cdot 10^{-3} M^{0,5}; \quad S = 1,35 \cdot 10^{-2} M^{0,5}$$

Исследования проводили в растворе диметилсульфоксида*. Полимерная цепь ПВДФ содержит два атома фтора у одного углеродного атома и два атома водорода у другого и, как бы, занимает промежуточное положение между ПТФЭ и ПЭ.

ПВДФ имеет кристаллическую структуру [152]. Методами рентгено- и электронографического анализа установлено, что для кристаллитов ПВДФ характерны две основные формы: растянутого плоского зигзага, как у ПЭ (β -форма) и свернутой спирали (α -форма), как у ПТФЭ [153]. При определенных условиях в кристаллитах возможны $\alpha \rightarrow \beta$ - и $\beta \rightarrow \alpha$ -переходы. При растяжении (ориентации) ПВДФ происходит $\alpha \rightarrow \beta$ -переход; кристаллиты в β -форме существуют только в ориентированном состоянии. Высокотемпературный отжиг ориентированных образцов приводит к $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу. Исследования ИК-спектров ПВДФ подтвердили наличие двух форм кристаллитов и возможность $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода при ориентации пленок, полученных из раствора, при температуре выше 50 °С, и $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода при кристаллизации из расплава [154]. Наличие в полимере кристаллитов в α - и β -форме зависит также от способа охлаждения образцов после отжига: при охлаждении под давлением образуется β -форма, без давления α -форма [155].

На конформацию макромолекулы и морфологию надмолекулярной организации (НМО) ПВДФ может влиять способ полимеризации ВДФ [156]. При полимеризации в полярной среде, например воде, образуется напряженная зигзаг-конформация (β -форма), в слабополярной — менее напряженная, свернутая в спираль, конформация (α -форма). В процессе полимеризации в слабополярной среде наряду с образованием α -формы возможно возникновение и β -формы кристаллитов; последние увеличивают дефектность кристаллической решетки. Поэтому α -форма кристаллитов, образующихся при полимеризации, всегда низкоупорядоченна (α_n -форма). Высокоупорядоченная α_v -форма получается при кристаллизации полимера из расплава или из слабополярных растворителей [156]. Морфология НМО тонких пленок ПВДФ также зависит от способа синтеза полимера и его молекулярной массы. Сферолитную структуру имеют пленки образцов полимера, полученных радиационным и химическим иницированием с молекулярной массой $M_w < 10^5$. При $M_w > 10^6$ морфология НМО отличается от сферолитов, что связано с образованием сшивок в процессе радиационной полимеризации ВДФ [157].

В случае кристаллизации из сильнополярных растворителей образуется третья γ -форма кристаллитов ПВДФ, которая при растяжении переходит в β -форму [157]. Возникновение γ -конформации кристаллитов ПВДФ наблюдается [158] при кристаллизации полимера в области высоких давлений около 500 МПа (5000 кгс/см²) и в пределах температур 200—290 °С. При

* Данные В. М. Беляева.

исследовании фазовых переходов кристаллитов ПВДФ методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и рентгенографии γ -форма кристаллитов обнаружена при отжиге в узком интервале температур 160—180 °С образцов, содержащих α -форму кристаллитов (рис. II.23) [155].

Характеристика кристаллической структуры разных модификаций ПВДФ приведена в табл. II.1 и II.7 [159].

Плотность аморфного ПВДФ 1,55 г/см³ [158]. По данным некоторых зарубежных фирм степень кристалличности ПВДФ составляет 60—80%.

Исследовано изменение НМО блоков ПВДФ при отжиге и деформации образцов со сферолитной структурой и изотропным распределением ламелей и кристаллитов в исходном состоянии [160]. На начальной стадии деформации при комнатной температуре ($\epsilon = 15\text{—}20\%$) нарушается порядок укладки ламелей, на следующей стадии деформации появляется макрошейка, совпадающая с $\alpha \rightarrow \beta$ -переходом, началом интенсивного разрушения ламелей и возникновением новой фибриллярной структуры, что приводит к появлению гетерогенности внутри шейки. При температурах выше 90 °С и близких к температуре плавления за счет большей подвижности макромолекул и ламелей деформация имеет более пластический характер, но переход от ламellarной к фибриллярной структуре происходит резко и качественно не отличается от аналогичных переходов в ПЭ. Появление фибриллярной структуры при температуре выше 90 °С становится заметным при деформации более 50% и также сопровождается

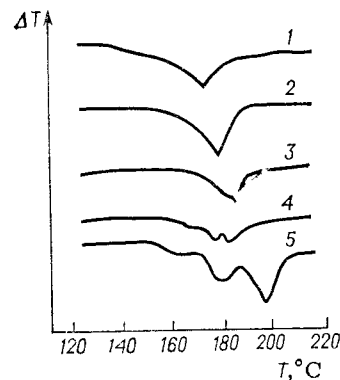


Рис. II.23. Термограммы образцов ПВДФ:

1—исходный образец (порошок); 2, 3—кристаллиты α и β формы соответственно; 4—образец, содержащий кристаллиты α - и β -форм; 5—образец, содержащий кристаллиты α - и γ -форм.

$\alpha \rightarrow \beta$ -переходом. Гетерогенность шейки сохраняется при деформации до 300—400%, после чего микроструктура шейки становится гомогенной. Разрушающее напряжение при растяжении образцов ПВДФ, деформированных на 300%, увеличивается от 160 до 250 МПа (16—25 кгс/мм²) при повышении температуры от 20 до 130 °С и снова уменьшается вблизи температуры плавления [160].

Можно предположить, что кристаллиты в β -форме и соединяющие их аморфные прослойки в ориентированных образцах ПВДФ являются «несущими» элементами структуры, воспринимающими основную нагрузку при приложении растягивающих усилий, и что существует определенная корреляция между структурой и механическими свойствами ориентированного ПВДФ [160].

ТАБЛИЦА II.7

Характеристика кристаллической структуры различных модификаций ПВДФ

Показатели	Форма кристаллитов		
	α	β	γ
Степень кристалличности, %	45—51	22	25—32
Размер кристалла, нм (Å)	135 (135)	6,0 (60)	10—17 (100—170)
Плотность, г/см ³	1,772—1,784	1,731	1,743—1,760
Температура стеклования, °С			
по методу объемной dilatометрии	—35 ÷ —32	—25	—41 ÷ —43
по методу радиотермомолюминесценции	—33 ÷ —31	—25	—39 ÷ —41

При исследовании механизма релаксации диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов ПВДФ с различной структурой в диапазоне температур от —195 до 160 °С при различных частотах обнаружено несколько пиков потерь, связанных с релаксацией различных участков полимерной цепи [161].

α -Релаксация обусловлена молекулярным движением в кристаллических участках при 80—160 °С, β -релаксация зависит от микробоуновского движения в аморфных участках цепи (температура от —40 до —70 °С).

В полимерной цепи ПВДФ преобладает последовательность присоединения мономерных звеньев по типу «голова к хвосту». С помощью спектров ЯМР высокого разрешения показано существование 5—10% аномально присоединенных мономерных звеньев по типу «голова к голове» и «хвост к хвосту» [162]. При исследовании микроструктуры ПВДФ методом вторично-эмиссионной масс-спектрометрии [103] обнаружено 30—40% аномально присоединенных мономерных звеньев. Введение в полимерную цепь ПВДФ звеньев ТрФЭ или ТФЭ в количестве 7—9% (мол.) приводит к появлению присоединений типа «голова к голове» и «хвост к хвосту». Указанные мономеры способствуют кристаллизации полимера в β -форме [163].

Свойства

ПВДФ обладает комплексом ценных свойств: высокой механической прочностью, твердостью, устойчивостью к деформации под нагрузкой, к истиранию и прорезанию, высокой химической и радиационной стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами при превосходной атмосферо- и грибоустойкости.

Термостойкость. ПВДФ термически устойчив до 300—350 °С (см. рис. II.2), что намного превышает температуру его

плавления (170—180°C) и переработки (200—250°C). Основными продуктами пиролиза ПВДФ при 430—480°C являются газообразные при этой температуре продукты, содержащие большие количества HF наряду с короткоцепными полимерными фрагментами [6].

Равномерное распределение атомов фтора и водорода вдоль полимерной цепи ПВДФ облегчает возможность отщепления HF как в самой полимерной цепи с возникновением сопряженных двойных связей и повышением термостойкости, так и между смежными полимерными цепями с образованием поперечных сшитых структур. При пиролизе ПВДФ возможен и разрыв связей C—C с появлением короткоцепных фрагментов полимера и свободных радикалов в результате диспропорционирования, что делает возможным цепной процесс деструкции части полимера до мономера [6]. ПВДФ, полученный радиационной полимеризацией, отличается более высокими скоростями деструкции и образования HF [59, с. 329]. При 400°C потеря массы облученного ПВДФ составляет около 70% (для необлученного ПВДФ 15% при 433°C и около 70% в области температур 450—530°C) [6, с. 157].

Радиационная стойкость. Под воздействием ионизирующих излучений в ПВДФ происходят радиационно-химические превращения, влияющие на свойства полимера. При γ -облучении ПВДФ в вакууме преобладает в основном сшивание молекулярных цепей, при γ -облучении большими дозами на воздухе происходит преимущественно радиационно-окислительная деструкция [164]. Наряду с этими процессами под воздействием γ -излучения изменяется степень кристалличности, растворимость и диэлектрические свойства ПВДФ в зависимости от дозы излучения [164]:

Доза излучения			
МДж/кг	0	1,2	2,4
Мрад	0	120	240
Степень кристалличности, %	52,5	44,0	30,0
Содержание гелефракции*, %	100,0	90,0	45,0
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$	0,15	0,10	0,065
Фактор диэлектрических потерь $\epsilon_{\text{макс}}$	1,34	1,16	0,45

* Растворитель ацетон.

Изменение температурно-частотной зависимости диэлектрических характеристик при γ -облучении (рис. II.24) связано с радиационной аморфизацией, а при больших дозах облучения и с радиационной деструкцией [164]. При облучении неориентированных блочных образцов ПВДФ дозой до 1 МДж/кг (100 Мрад) наиболее существенно изменяется структура аморфных областей и лишь при больших дозах начинаются заметные изменения в самих кристаллитах [164]. В зависимости от исходного состояния образца (блок, порошок) облучение на воздухе по-разному влияет на структуру ПВДФ. Так, при облу-

чении порошков увеличиваются размеры кристаллитов и степень кристалличности, т. е. происходит радиационный отжиг, а облучение блочных неориентированных образцов с кристаллитами α -формы, наоборот, приводит к уменьшению размеров кристаллитов и степени кристалличности; при дозе более 10 МДж/кг (1000 Мрад) образцы почти полностью становятся аморфными [164]. После облучения дозами 5 МДж/кг (500 Мрад) и более обнаружен фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ -переход в образцах ПВДФ с α -структурой. Образующиеся при этом β -кристаллиты имеют более высокую температуру плавления, чем исходные α -кристаллиты, что свидетельствует о более высокой радиационной стойкости β -формы и связано с меньшей плотностью дефектов в цепях ПВДФ с вытянутой конформацией по сравнению со свернутой [164].

Разрушающее напряжение при растяжении неориентированного ПВДФ сохраняется вплоть до доз излучения 4—5 МДж/кг (400—500 Мрад), а относительное удлинение резко снижается уже при дозах 0,3—0,5 МДж/кг (30—50 Мрад) [164]. В целом, ПВДФ после облучения дозой 1 МДж/кг (100 Мрад) сохраняет 80% первоначальной прочности.

Методом ИК-спектроскопии в γ -облученном при $-193 \div -173^\circ\text{C}$ ПВДФ обнаружены связи $-\text{CH}=\text{CF}-$ и $>\text{C}=\text{CF}_2$.

а спектрами ЭПР зафиксированы фторалкильные радикалы $\sim\dot{\text{C}}\text{F}-$ и $\sim\dot{\text{C}}\text{F}_2$, что указывает на протекание радиационной деструкции [165].

Химическая стойкость. ПВДФ стоек к кислотам, щелочам, сильным окислителям, галогенам и большинству органических соединений. Исключение составляют олеум и другие сульфлирующие агенты при высоких температурах, а также ацетон и другие полярные растворители (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид) и первичные амины (бутиламин и др.). Разрушающее напряжение при растяжении пленок ПВДФ после выдержки в течение месяца в концентрированных кислотах, щелочах, перекиси водорода, четырехоксида азота,

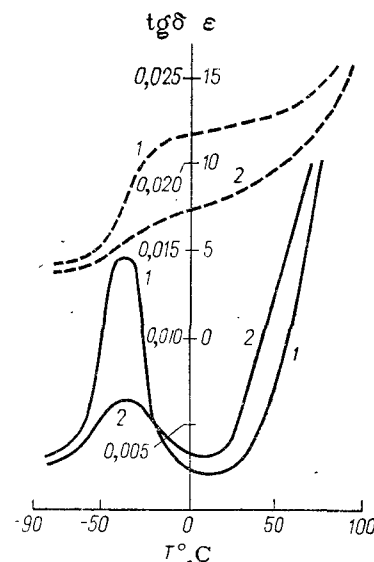


Рис. II.24. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ (—) и ϵ (---) для исходного (1) и облученного (2) ПВДФ при частоте 10^3 Гц (доза излучения 2,4 МДж/кг).

хлора и брома, триэтиламина, изеооктана, трихлорэтилена и других растворителях почти не изменяется. В указанных выше полярных растворителях, кроме ацетона, ПВДФ растворяется при нагревании до 40—50°C и не высаждается из раствора при охлаждении.

Диэлектрические свойства. ПВДФ характеризуется высокими значениями диэлектрической проницаемости, электрической прочности при повышенном тангенсе угла диэлектрических потерь и удовлетворительном объемном удельном электрическом сопротивлении. Электрические свойства ПВДФ зависят от изменения температуры (см. рис. II.24) и частоты [164]. Хотя по диэлектрическим свойствам ПВДФ уступает перфторполимерам, сочетание этих свойств с высокими механической прочностью, химической и атмосферостойкостью позволяет использовать его в качестве диэлектрика. В ориентированных пленках ПВДФ удается индуцировать и сохранять длительное время пьезоэлектричество при нагревании до 100°C и последующем охлаждении в сильном электрическом поле (300 кВ/см) [166]. Электрет из ПВДФ удерживает стабильный поверхностный заряд в 10—20 эл. ст. ед. в течение длительного времени (до 10 лет).

Механические свойства. Среди фторсодержащих полимеров ПВДФ является самым прочным (см. рис. II.3) и твердым материалом. По механической прочности и твердости ПВДФ сравним с полиамидом и пентапластом. ПВДФ обладает высокой жесткостью, сопротивлением ползучести (крипу), стойкостью к истиранию и прорезанию. Ниже приведены механические свойства ПВДФ при различных температурах [167]:

Температура, °C	23	100	140
Разрушающее напряжение при растяжении			
МПа	50—60	30—40	35—40
кгс/см ²	500—600	300—400	350—400
Предел текучести при растяжении			
МПа	50—60	20—30	15—20
кгс/см ²	500—600	200—300	150—200
Относительное удлинение при разрыве, %	200—300	300—400	400—500

Температура тепловой деформации ПВДФ составляет 150 и 98°C при нагрузке 0,46 и 1,86 МПа (4,6 и 18,6 кгс/см²) соответственно. Деформация (ползучесть) ПВДФ под давлением 14 МПа (140 кгс/см²) составляет 1,5%, прорезание под нагрузкой 80 Н (8 кгс) наступает через 24 ч [у ПТФЭ прорезание за то же время происходит под нагрузкой 20 Н (2 кгс)]. Основные свойства ПВДФ приведены в табл. II.2.

ПВДФ выпускают разной молекулярной массы (в зависимости от метода переработки и назначения) в виде гранул, порошков с различным размером частиц (от 2 до 200 мкм), растворов,

суспензий (водных и органозолей). Модифицированный ПВДФ (фторопласт-2М) отличается от ПВДФ меньшей степенью кристалличности (25—35%), мало изменяющейся при отжиге и не зависящей от скорости охлаждения расплава, несколько более низкой температурой плавления (160—165°C), меньшими твердостью 70—90 МПа (7—9 кгс/мм²) и жесткостью. Фторопласт-2М обладает высокими прочностью [40—55 МПа (400—550 кгс/см²)] и относительным удлинением (300—450%), стойкостью к удару (250—300 кДж/м² или кгс·см/см²), лучшими технологическими свойствами [168].

Способность ПВДФ к сшиванию под влиянием ионизирующих излучений использована для его модификации [169]. Находят применение композиции из ПВДФ и совмещающихся с ним полифункциональных мономеров, способных под влиянием облучения увеличивать степень сшивания ПВДФ. К ним относятся полиаллиловые эфиры карбоновых и других кислот (например, циануровой кислоты).

Получены формовочные композиции ПВДФ с полиметилметакрилатом и полиэтилметакрилатом [170], а также слоистые материалы на основе ПВДФ и стеклоткани [170].

Применение

Ряд выдающихся свойств ПВДФ наряду со способностью легко перерабатываться в изделия всеми способами на обычном оборудовании позволяют применять его в разных отраслях техники.

ПВДФ используют как конструкционный и облицовочный материал в виде труб и пленок, слоистых и наполненных материалов, в качестве покрытий, волокон, термоусадочных труб, электроизоляционных материалов, электретов и др. ПВДФ применяют главным образом в химической промышленности, машиностроении, строительстве, приборостроении, медицине и др.

В химическом машиностроении ПВДФ рекомендуется в качестве конструкционного материала для изготовления подшипников, трубопроводов, облицовочного материала для футерования емкостей, насосов, кранов, заслонок, вентилях, фитингов, покрытий для автоклавов и резервуаров, уплотнений, прокладок и т. д. Высокопроизводительные центробежные насосы, в которых все смачиваемые детали выполнены из ПВДФ, а также насосы, оснащенные деталями из стали с облицовкой из ПВДФ или наполненного графитом ПВДФ, обеспечивают повышенную долговечность при перекачивании агрессивных жидкостей, за исключением олеума. Трубопроводы, емкости, опорные детали из ПВДФ применяют для транспортирования брома при 50°C. Трубы и арматура, облицованные ПВДФ, при эксплуатации в коррозионных средах сохраняют физические

свойства от -60 до 150°C . Трубы из ПВДФ используют для отвода радиоактивных отходов [171]. Уплотнительные прокладки из ПВДФ применяют в ракетных установках, в соединительных муфтах космических кораблей [171] как коррозионностойкий материал с низкой скоростью диффузии гелия (ниже 10^{-4} см³/с). Лопастные и турбинные мешалки, а также внутренние и наружные стенки стальных аппаратов, облицованные несколькими слоями ПВДФ и стеклоткани, сплавленных непосредственно с металлическим изделием, используют в химической промышленности. Эти покрытия при эксплуатации не растрескиваются и не отслаиваются.

В электротехнике ПВДФ применяют в качестве изоляционного материала и защитных покрытий электротехнического оборудования, для первичной изоляции и обмотки специальных подвесных кабелей, обмотки электродвигателей. Стойкость изоляции из ПВДФ к прорезанию позволяет использовать ее в проводах для панелей счетно-решающих устройств, для авиационных контрольно-измерительных приборов и других типов электронного оборудования.

Из ПВДФ изготавливают усадочные шланги для защиты и изоляции электронных и электронагревательных систем. Торговое название зарубежных усадочных шлангов из ПВДФ «термофит». Шланги из облученного ПВДФ при нагревании дают усадку на 50% своего диаметра. Пленку ПВДФ используют для защиты высокочувствительных приборов в радиоэлектронных устройствах и для получения электретов.

В строительстве ПВДФ применяют в виде пленок и эмалей в качестве защитных атмосферостойких и коррозионностойких покрытий, не загрязняющихся и стойких к эрозии, со сроком службы 30 лет. Покрытые ПВДФ металлические ленты в виде рулонов могут применяться в качестве металлических элементов зданий различного назначения: жилых, промышленных, общественных и др. Пленки ПВДФ используют для получения металлопластов и слоистых материалов с деревом и пластмассами для защиты их от воздействия корродирующей среды и старения в атмосферных условиях. Прочная глянцевая пленка ПВДФ, выдерживающая стерилизацию, находит применение для упаковки химических реактивов, фармацевтических препаратов, медицинских инструментов и для облицовки упаковочной тары.

ПВДФ используют также для получения пористых наконечников (шариков) в производстве шариковых ручек.

Нити из фторопласта-2 и 2М, полученные из растворов в диметилформамиде, имеют прочность 300—380 кПа·м³/кг (30—38 гс/текс), относительное удлинение при разрыве 6—16% [172]. Прочность на разрыв мононити, полученной экструзией из расплава, 560—630 МПа (5600—6300 кгс/см²), удлинение 20—30% [167].

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова Е. В., Зимаков П. В., Фокин А. В. и др. В кн.: Радиационная химия полимеров. М., «Наука», 1966, с. 109—114.
2. "Vinyls and Polymers", 1973, v. 13, № 2, p. 11—21.
3. Гальперин Е. Л. Высокомолекулярное соединение, 1975, т. Б17, № 11, с. 803—807.
4. Golike R. C. J. Polym. Sci., 1960, v. 42, p. 583; Zerbi G., Cortili G. Spectrochim. Acta, 1970, v. A26, № 3, p. 733—739.
5. Kotda R. R., Lando J. B. J. Macromol. Sci., Phys., 1975, v. 11, № 1, p. 21—39.
6. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ. Под ред. С. Р. Рафикова. М., «Мир», 1967. 328 с.
7. Пат. США 2393967, 1946.
8. Япон. пат. 4834399, 1973.
9. Пат. США 2394242, 1946; 2613203, 1952.
10. Пат. США 3069404, 1962.
11. Tog Madaline. J. Am. Chem. Soc. Polym. Preprint, 1970, 11, № 2, p. 1456—1463.
12. Франц. пат. 2015296, 1970.
13. Япон. пат. 48—17659, 1973.
14. Пат. США 3032543, 1962.
15. Франц. пат. 1109370, 1961.
16. Япон. пат. 47—29577, 1972; пат. США 364098, 1972.
17. Япон. пат. 19607, 1972; пат. ФРГ 1745907, 1973; пат. США 3690569, 1972.
18. Япон. пат. 48—17660, 1973; 19608, 1972.
19. Япон. пат. 49—28026, 1974.
20. Пат. США 3110704, 1963.
21. Япон. пат. 49—29305, 1974.
22. Япон. пат. 48—140369, 1973.
23. Kagita T. e. a. Bull. Chem. Soc., Japan, 1969, v. 42, p. 1812.
24. Glockler G. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 828.
25. Япон. пат. 48—8475, 1973.
26. Пат. США 3067262, 1962.
27. Седлис Л. В. Теломеры тетрафторэтилена. Обзор. М., НИИТЭХИМ, 1974, 45 с.
28. Австрал. пат. 464327, 1972.
29. Англ. пат. 1354471, 1974.
30. Волохнович Е. И. и др. Высокомолекулярное соединение, 1974, № 4, с. 253—255.
31. Encyclopedia of Chem. Technology. V. 19. 2nd Ed. Kirk — Othmer, 1966, p. 805.
32. Япон. пат. 48—34836, 1973.
33. Пат. США 3704285, 1972; Nobuta S., Osamu M., Jiro O. J. Polym. Sci., Polym. Letters, 1974, v. 12, № 3, p. 143—146.
34. Пат. США 2534058, 1950; 2559752, 1951; 2612484, 1952.
35. Пат. США 2662065, 1953; 3345317, 1967; франц. пат. 2123703, 1972.
36. Seguchi Tadao e. a. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1974, v. 12, № 12, p. 2567—2576; япон. пат. 48—21357, 1973.
37. Пат. США 3526614, 1970; англ. пат. 1107165, 1968.
38. Пат. ФРГ 1720739, 1972; пат. США 3088941, 1963.
39. Англ. пат. 821353, 1959.
40. Англ. пат. 1397931, 1975.
41. Лазар М., Радо Р., Климан Н. Фторопласты. Пер. со словацк. Под ред. С. А. Яманова. М. — Л., «Энергия», 1965, 304 с.
42. Япон. пат. 48—17542, 48—17548, 48—17549, 1973; пат. США 3769252, 1973.
43. Fujioka Sh. e. a. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 1970, v. 73, № 4, p. 838—841.
44. Волкова Е. В., Зимаков П. В., Фокин А. В. и др. В кн.: Радиационная химия. Т. 2. М., Атомиздат, 1972, с. 282.
45. Брук М. А., Абкин А. Д. и др. Высокомолекулярное соединение, 1973, т. А15, № 3, с. 488—497. В кн.: Радиационная химия. Т. 2. М., Атомиздат, 1972, с. 241—251.

46. Wright A. N. Nature, 1967, v. 215, p. 953; пат. США 3787382, 1974.
47. Маркевич А. М. и др. Высокомол. соед., 1975, т. А17, № 11, с. 2528—2532; Маркевич А. М. и др. ДАН СССР, 1976, т. 227, с. 1397.
48. Носов Э. Ф. и др. В кн.: Высокомолекулярные соединения. М., ИХФ АН СССР, 1970.
49. Мельников В. П. и др. Высокомол. соед., 1976, т. А16, № 8, с. 1721—1725.
50. Плюснин А. Н. Автореф. канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1967.
51. Suwa Takeshi e. a. J. Appl. Polym. Sci., 1974, v. 18, № 8, p. 2249—2259.
52. Berry K. L., Peterson J. H. J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5195—5197.
53. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 13. New York—London, 1970. 843 p.
54. Bunn C. W., Howells E. R. Nature, 1954, v. 174, p. 549.
55. Sperati C. A., Starkweather H. W., Jr. Adv. Polymer Sci., 1961, v. 2, p. 465.
56. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Пер. с англ. Под ред. С. Я. Френкеля. Л., «Химия», 1968. 551 с.
57. Гальперин Е. Л., Цванкин Д. Я. Высокомол. соед., 1976, т. А18, с. 2691—2699.
58. Bunn C. W., Colbold A. J., Palmer R. P. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, p. 365.
59. Фторполимеры. Под ред. Л. А. Уолла. Пер. с англ. Под ред. И. Л. Кнуянца и В. А. Пономаренко. М., «Мир», 1975. 448 с.
60. Bunn C. W., Holmes D. R. Discuss. Faraday Soc., 1958, v. 25, p. 95.
61. Радченко Д. А., Боркан А. И., Егоренков Н. И. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1976, № 1, с. 128—130.
62. Osami Ioda, Tamura N. Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, 1973, v. 16, p. 231.
63. Rahl e. a. J. Polym. Sci., 1972, A-2, v. 10, p. 1337.
64. Лунский А. Л. и др. Высокомол. соед., 1976, т. А18, с. 426.
65. Ferse A., Koch W., Wuckel L. Kolloid. Z., 1967, Bd. 219, S. 20.
66. Большакова Н. И. и др. Высокомол. соед., 1975, т. Б17, № 8, с. 572—574.
67. Scherer A. R., Kline D. E. J. Appl. Polym. Sci., 1966, v. A—2(4), p. 313.
68. Peffley W. M., Honnord V. R. e. a. J. Polym. Sci., 1966, v. A—1(4), p. 977.
69. Словохотова Н. А. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. М., Изд. АН СССР, 1958. 295 с.
70. Pascale I. V., Herrmann D. B., Miner R. J. Mod. Plast., 1963, v. 41 (2), p. 239.
71. Пат. США 3725671, 3765334, 1973.
72. Sperati C. A., McPherson I. L. 130th Meeting Am. Chem. Soc., Atlantic City, sept. 1956.
73. Проспект «Флоон» фирмы ICI (Англия). «Политетрафторэтилен».
74. Plaste u. Kaut., 1971, Bd. 18, № 12, S. 957.
75. Chem. Ing. Techn., 1970, Bd. 42, № 9/10, S. 683.
76. Plast. World, 1976, v. 34, № 6, p. 11.
77. Mod. Plast., 1976, v. 53, № 4, p. 64—65.
78. Chem. Eng., 1967, № 5, p. 92—94; Plast. Week, 1967, v. 27, № 5, p. 1; Farbe u. Lack, 1969, v. 75, № 3, p. 295.
79. Пат. США 2531134, 1950.
80. Пат. США 2586550, 1952; 2700662, 2705706, 1955.
81. Schildknecht C. E., Polymer Processes. Interscience Publishers, London, 1954, v. 10, p. 62; пат. США 2820027, 1958.
82. Пат. США 2600804, 1952; 2742454, 1956.
83. Tomas W. M., O'Shaughnessy M. J. Polym. Sci., 1953, v. 11, № 5, p. 455—470.
84. Пат. США 3024224, 1962.
85. Лазар М., Климан Н. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 948—952.
86. Сорокин А. Д., Волкова Е. В., Фокин А. В. и др. В кн.: Радиационная химия полимеров. М., «Наука», 1966, с. 114—117.
87. Rimpey K., Stunji N., Hiroshige M. e. a. J. Chem. Soc., Ind. Chem. Sect., 1957, v. 60, p. 499—502.
88. Hamilton J. M. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, № 6, p. 1347—1350.
89. Пат. США 2837505, 1958.
90. Elliot J. R., Meyers R. L., Roedel G. F. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, № 8, p. 1786—1790; пат. США 2613202, 1952.
91. Франц. пат. 1419741, 1965.
92. Пат. США 3671510, 1972.
93. Япон. пат. 16746, 1961.
94. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 7. New York—London, 1967. 870 p.
95. Пат. США 2766215, 1956; 2874152, 1959; 3163628, 1964; пат. ФРГ 1139977, 1962.
96. Хиросигэ М., Матио И., Римпей К. «Нагоя Коре гидзюцу сикэнсё хо-коку», 1961, т. 10, № 8, с. 479—484; № 9, с. 549—553.
97. Kaufman H. S., Mutana M. S. J. Polym. Sci., 1951, v. 6, № 2, p. 251.
98. Walsh E. K., Kaufman H. S. J. Polym. Sci., 1957, v. 24, № 112, p. 1—7.
99. Honish I. K., Versteeg I. H. Mod. Plast. Encycl., 1958, p. 486—490.
100. Chem. High Polymers, 1960, v. 17, № 87, p. 665.
101. Miyamoto I., Nakafuku C., Takemura T. Polymer J., 1972, v. 3, № 2, p. 122—128.
102. Mencik Z. J. Polym. Sci., 1973, v. 11, № 8, p. 1585—1589.
103. Bovey F. A., Tiers V. D. Fortsch. Hochpolymer Forschung, 1963, v. 3, p. 139—195; Танцырев Г. Д., Клейменов Н. А., Поголоцкая М. И. и др. Высокомол. соед., 1976, т. А18, № 10, с. 2218—2222.
104. Price F. T. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 2, p. 311—318; Adams G. C., Stein R. S. J. Polym. Sci., 1968, A2, v. 6, p. 31—61.
105. Карзин В. А., Бакеев Н. Ф., Ли ли-шен. Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 1100.
106. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., «Химия», 1974. 94 с.
107. Reding F. P., Brown A. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, № 9, p. 1962.
108. Дунаевская Ц. С., Черешкевич Л. В., Грачева Л. И. Пласт. массы, 1959, № 2, с. 9—11.
109. Тарутина Л. И., Дунаевская Ц. С. Высокомол. соед., 1962, т. 4, № 2, с. 276—281.
110. Peterka M. Chem. Zvesti, 1963, t. 17, № 9, S. 656—665.
111. Votale moulding pouders. Prospect of Ugine Kuhlmann 1968 (France).
112. Михайлов Г. П., Сажин Б. И. ЖТФ, 1956, т. 26, № 8, с. 1723—1729.
113. Europ. Plast. News, 1976, v. 3, № 12, p. 50.
114. Цаллагова З. С. Свойства и применение фторуглеродных пластиков. Л., «Химия», 1967. 96 с.
115. Хлорфторуглеродные смазочные материалы и жидкости. Проспект. Л., «Химия», 1966.
116. Пат. США 2419008, 2419010, 1947.
117. Kalb G. H., Coffman D. D., Ford T. A. e. a. J. Appl. Polym. Sci., 1960, v. 4, № 10, p. 55—61; «Химия и технология полимеров», 1961, № 4, с. 3.
118. Англ. пат. 905879, 1962; 940176, 1963; пат. США 3464963.
119. Англ. пат. 1073392; франц. пат. 1388525, 1965.
120. Англ. пат. 1192020.
121. Sianesi D., Caporiccio G., Ricerche D. J. Polym. Sci., 1968, A1, v. 6, № 2, p. 335—352; Haszeldine R. N. e. a. Polymer., 1973, v. 14, № 5, p. 221—223.
122. Sianesi D. Corsi Semin. Chim., 1968, v. 8, p. 133—135; Natta G., Allegra G., Bassi Y. W. e. a. J. Polym. Sci., 1965, v. A3, p. 4263.
123. Итал. пат. 704235, 1966.
124. Бельг. пат. 635081, 1963; 646742, 1964; англ. пат. 1029635.
125. Франц. пат. 1464332, 1966.
126. Пат. США 3069404, 1962; франц. пат. 1478881; Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Гафуров А. Х. и др. Высокомол. соед., 1973, т. Б15, № 2, с. 124—125.
127. Moncrioff R. W. Internat. Dyer, 1969, v. 141, № 9, p. 610; франц. пат. 1478785.

128. *Manno P. J.* Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 1963, v. 4, p. 79; *Manno P. J.* Nucleonics, 1964, v. 22, № 2, p. 49—51; № 6, p. 64—67; № 9, p. 72—76.
129. *Волкова Е. В., Зимаков П. В., Фокин А. В.* ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 1057; *Будыгина Л. А., Волкова Е. В.* В кн.: Радиационная химия полимеров. М., «Наука», 1966, с. 122—126.
130. *Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Дорджин Г. С. и др.* Пласт. массы, 1968, № 8, с. 8; *Губарева А. П., Дорджин Г. С., Юльчибаев А. А. и др.* Известия вузов. Химия и хим. технол., 1971, т. 14, № 8, с. 1252—1255.
131. *Raucher D., Levy M. J.* Polym. Sci., 1975, A1, v. 13, № 6, p. 1339—1346.
132. *Wallach M. L., Kabawata M. A. J.* Polym. Sci., 1966, A1, v. 4, № 10, p. 2667—2674.
133. *Гальперин Е. Л.* Высокомол. соед., 1974, т. A16, № 6, с. 1265—1273.
134. *Ибрагимова З., Юльчибаев А. А., Зеленева Ю. В. и др.* Высокомол. соед., 1973, т. A15, № 8, с. 1831—1837.
135. *Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Халиков К. Р.* Высокомол. соед., 1970, т. A12, № 7, с. 1636—1640.
136. *Stallings J., Paradis R. A. J.* Appl. Polym. Sci., 1970, v. 14, № 2, p. 461—470.
137. *Малкевич С. Г., Львова Н. Г., Кочкина Л. Г.* В кн.: Производство и переработка пластмасс. Техн. и экон. информ. НИИПМ. М., НИИТЭХИМ, 1969, № 10, с. 31—34.
138. Пат. США 2956988, 3294767, 1966; англ. пат. 1053872.
139. *Кочкина Л. Г., Малкевич С. Г., Пирожная Л. Н. и др.* Пласт. массы, 1974, № 4, с. 12—13; пат. США 3547859, 1970.
140. *Backai R., Lindeman L. P., Adams J., J.* Polym. Sci., 1971, A1, v. 9, № 4, p. 991—1004.
141. *Гуричева З. Г., Крынская И. Л., Шаулова Н. С.* Пласт. массы, 1976, № 12, с. 44—45.
142. *Коринько В. А., Левинский М. И., Чайка Е. А. и др.* «Успехи химии», 1970, т. 39, № 1, с. 94.
143. Encyclopedia of Polym. Science and Technology. V. 14. New York — London, 1971. 805 p.
144. Пат. США 3012021, 1961; 3193539, 1965; япон. пат. 22214, 1971.
145. Япон. пат. 41596, 1970; пат. США 3031437, 3245971, 1966.
146. Англ. пат. 856469, 1960; 999557, 1965.
147. *Окадзаки С.* High Polymers, Japan, 1969, v. 18, № 8 (209), p. 508—515; франц. пат. 1419741, 1965; голл. пат. 6613154, 1967; пат. СССР 219473, 1968.
148. Япон. пат. 20820, 1971.
149. Франц. пат. 1566920, 1969.
150. Япон. пат. 41229, 1970.
151. *Doll W. W., Lando J. B. J.* Appl. Polym. Sci., 1970, v. 14, № 7, p. 1767—1773.
152. *Лещенко С. С., Карпов В. Л., Каргин В. А.* Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 1538; 1963, т. 5, с. 593; *Кондрашов Ю. Д.* Труды ГИПХ. Вып. 46. Госхимиздат, 1960.
153. *Гальперин Е. Л., Строгалин Ю. В., Мленик М. П.* Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 933—938.
154. *Макаревич Н. И.* Ж. прикл. спектр., 1965, № 2, с. 341; *Макаревич Н. И., Никитин В. И.* Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 1673.
155. *Берлянт С. М., Гавловский А. А., Карпов В. Л.* Высокомол. соед., 1971, т. A13, № 1, с. 37—40.
156. *Гальперин Е. Л., Дубов С. С., Волкова Е. В. и др.* Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 2033; *Малкевич С. Г., Таругина Л. И.* Там же, 1968, т. B10, № 12, с. 381—382; *Гальперин Е. Л., Космынин Б. П., Асланян Л. А. и др.* Там же, 1970, т. A12, № 7, с. 1654—1660.
157. *Гальперин Е. Л., Космынин Б. П., Миндрул В. Ф. и др.* Высокомол. соед., 1970, т. B12, № 8, с. 594; *Гальперин Е. Л., Космынин Б. П., Бычков Р. А.* Там же, 1970, т. B12, № 7, с. 556—557.
158. *Doll W. W., Lando J. B. J.* Macromol. Sci. Phys., 1968, v. B2, № 2, p. 219—233.
159. *Ремизова А. А., Кулешов И. В., Мартынов М. А.* Высокомол. соед., 1976, т. B18, № 4, с. 258; *Бартенев Г. М., Ремизова А. А., Кулешов И. В. и др.* Там же, 1975, т. A17, № 9, с. 2063—2068.
160. *Космынин Б. П., Гальперин Е. Л., Цванкин Д. Я.,* Высокомол. соед., 1970, т. A12, № 6, с. 1254; *Гальперин Е. Л., Космынин Б. П., Смирнов В. К.* Там же, 1970, т. A12, № 8, с. 1880—1885; *Космынин Б. П.* Автореф. канд. дисс., М., ФХИ им. Карпова, 1972.
161. *Сажин Б. И., Эйдельмант М. П., Шульгин О. Н.* Высокомол. соед., 1969, т. B11, № 5, с. 384—386; *Koizumi e. a. J.* Polym. Sci., 1969, v. B7, № 1, p. 59—64.
162. *Wilson C. W. J.* Polym. Sci., 1963, v. A1, № 4, p. 1305—1310; *Максимов В. Л., Зотиков Э. Г.* Высокомол. соед., 1969, т. B11, № 11, с. 818—821.
163. *Lando J. B., Doll W. W. J.* Macromol. Sci., Phys., 1968, v. B2, № 2, p. 205—218.
164. *Матвеев В. К., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л.* Пласт. массы, 1971, № 9, с. 45—48; *Космынин Б. П., Гальперин Е. Л.* Высокомол. соед., 1972, т. A14, № 7, с. 1603—1611.
165. *Гальперин Е. Л., Космынин Б. П., Миндрул В. Ф.* Высокомол. соед., 1973, т. B15, № 2, с. 131—134; *Ильичева З. Ф., Словохотова Н. А., Ахведиани И. Г.* Там же, 1976, т. A18, № 1, с. 209—215.
166. *Kawai H.* Jap. J. Appl. Phys., 1969, v. 8, p. 975; *Bergman J. I., McFee J. H., Cram Y. R.* Polymer Preprints, 1971, v. 12, № 1, p. 689—693.
167. Проспекты фирм Реппвалт Chem. Corp. VF2R-62 «Купаг» (США) и Curecha Chem. Co «KF-Polymer» (Япония), 1969; *Juji Hoshi Mod. Plast.*, 1971, v. 48, № 1, p. 110—112, 114.
168. *Малкевич С. Г., Черешкевич Л. В., Наумова З. К. и др.* Пласт. массы, 1970, № 5, с. 13—17.
169. Пат. США 3580829, 1971; франц. пат. 1463061, 1966.
170. Пат. США 3253060; Chem. Eng. Progr., 1973, v. 69, № 9, p. 102; *Noland G. S.* Am. Chem. Soc. Polym. Preprints, 1970, v. 11, № 1, p. 355.
171. *Mod. Plast.*, 1964, v. 41, № 10, p. 41; 1966, v. 44, № 3, p. 212, 214.
172. *Криворотенко Т. П., Зазулина З. А.* Хим. волокна, 1974, № 2, с. 76—77.

СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Тетрафторэтилен (ТФЭ) способен вступать в реакцию радикальной сополимеризации со многими ненасыщенными соединениями: перфторированными, не полностью фторированными и нефторированными олефинами, простыми и сложными эфирами и другими мономерами. На состав образующихся сополимеров влияют строение мономеров и состав исходной мономерной смеси (рис. III.1).

Радикал ТФЭ в реакциях с перфторомономерами преимущественно реагирует со «своим» мономером, проявляя меньшую активность в реакции присоединения с «чужим» мономером, особенно с гексафторпропиленом, содержащим объемные перфторалкильные группы. При сополимеризации с фторолефинами (винилфторидом, винилиденфторидом, трифторэтиленом) и с нефторированными олефинами (этиленом, пропиленом, изобутиленом и др.) радикал ТФЭ преимущественно реагирует с «чужим» мономером (табл. III.1).

Значения величин произведения констант сополимеризации r_1 и r_2 указывают, что при сополимеризации ТФЭ с неполностью фторированными и нефторированными олефинами наблюдается тенденция к чередованию мономерных звеньев в полимерной цепи, обусловленная в значительной степени «полярностью» мономеров (наличием донорно-акцепторных заместителей). Перфторолефины содержат электроакцепторные атомы фтора, олефины и водородфторсодержащие олефины — электронодонорные атомы водорода. Различие в полярности повышает способность к чередованию мономерных звеньев в цепи. Среди олефинов одним из наиболее полярных является ВДФ. Судя по произведению констант сополимеризации ТФЭ и ВДФ (см. табл. III.1), склонность к чередованию данной пары должна быть минимальной, а распределение мономерных звеньев — статистическим. Однако исследование ИК-спектров [1], спектров ЯМР [2], растворимости и других свойств показало, что и у данного сополимера наблюдается определенный порядок в строении цепи.

Из-за гетерофазности процесса экспериментальные значения констант сополимеризации, по-видимому, не точны, но приемлемы для сравнительной оценки реакционной способности различных пар сомономеров в аналогичных условиях.

При синтезе сополимеров ТФЭ, особенно с нефторированными или не полностью фторированными мономерами, очень важно исключить возможность образования неоднородных по составу сополимеров или ПТФЭ, резко различающихся по температуре плавления. Разработанные отечественные методы со-

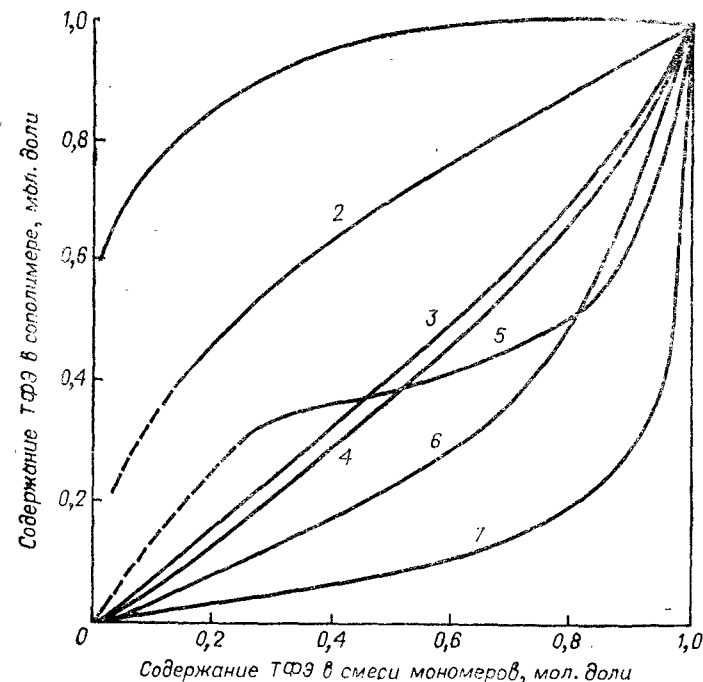


Рис. III.1. Зависимость состава сополимеров ТФЭ от состава исходных смесей с различными сомономерами:
— гексафторпропилен; 2 — перфтор(метилвиниловый) эфир; 3 — трифторэтилен; 4 — винилиденфторид; 5 — этилен; 6 — винилфторид; 7 — стирол.

полимеризации обеспечивают получение сополимеров постоянного состава.

Основной метод определения состава сополимеров ТФЭ — это химический элементарный анализ. В отдельных случаях используют методы ИК- и ЯМР-спектроскопии. Так, состав сополимера ТФЭ — ГФП оценивают по отношению оптической плотности в ИК-спектре поглощения пленки сополимера при длине волны 10,18 мкм (частота 980 см⁻¹) к толщине образца *. Состав сополимера ТФЭ — ТрФЭ находят по интенсивности

* Данные Л. И. Тарутиной и Л. Н. Пирожной.

Константы сополимеризации ТФЭ (r_1) с различными мономерами (r_2)

Мономер	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Условия сополимеризации			Литература
				инициирующая система	среда	температура, °C	
Гексафторпропилен	3,5	0	0	УФ-лучи	Газофазная	—	3
Перфтор(метилвиниловый) эфир	7,0	0	0	—	Суспензионная	70	4
1,1,1-Трифторпропилен	1,42**	0,22**	0,31	—	Эмульсионная	60	4
Трифторэтилен ^{3*}	0,12	5,00	0,60	—	—	70	*
Винилдифторид ^{3*}	0,45	1,03	0,46	—	Суспензионная	70	*
Винилфторид ^{3*}	0,54	1,82	0,98	—	»	70	*
Этилен ^{3*}	0,10	2,26	0,226	—	»	30	5
	0,05	0,27	0,013	В(изо-С ₄ H ₉) ₃ -O ₂	Перфторэтиламин	—	3
	0,024	0,61	0,015	УФ-лучи	Газофазная	—	3
	0,10	0,38	0,038	»	Суспензионная	—30	5
	0,013	0,10	0,001	—	»	65	5
	0,045	0,14	0,006	—	»	65	*
	0,08	0,65	0,05	—	Газофазная	20	6
Пропилен	0,01	0,25	0,025	У-лучи	Жидкофазная	—78	6
Изобутилен	0,037	0,43	0,016	»	»	—45	4, 6
Стирол	0,01	0,1	0,001	»	—	80	4
Винилацетат	0	0,2	0	»	—	70	*
Винилхлорид	0,02	5,2	0,1	»	Суспензионная	—78	4
	0,01	17,8	0,18	—	»	—	*
	0,21	1,66	0,25	—	—	—	*
	0,03	7,75	0,23	У-лучи	—	—	4

* Данные авторов.

** Константы r_1 и r_2 рассчитаны по Файману — Россу, исходя из кривой зависимости составов: мономер — сополимер [4].

*** См. также [30].

полосы поглощения связи С—Н при 2987 см⁻¹ [7]. Состав сополимеров ТФЭ—ВДФ и ТФЭ—ПФ(АВ)Эф (см. стр. 124) можно определить методом ЯМР с использованием изотопа ¹⁹F [2].

Молекулярная масса сополимеров ТФЭ намного ниже, чем у ПТФЭ, и находится в пределах 10⁵—5·10⁵.

Двойные сополимеры ТФЭ имеют кристаллическую структуру. Исключение составляют аморфные каучукоподобные сополимеры ТФЭ с пропиленом, перфторнитрозометаном и с ПФ(АВ)Эф. При тройной сополимеризации ТФЭ—ВДФ—ГФП, ТФЭ—ВДФ—пентафторпропилен, ТФЭ—ГФП—Э также получают аморфные каучукоподобные сополимеры при ограниченном содержании в них ТФЭ.

Кристаллические сополимеры ТФЭ имеют особую кристаллическую решетку, состоящую из звеньев обоих мономеров, различаются между собой кристаллической и надмолекулярной структурой (табл. III.2) [8]. Способность к сокристаллизации объясняется близкими ван-дер-ваальсовыми радиусами фтора 0,135 нм (1,35 Å) и водорода 0,11—0,12 нм (1,1—1,2 Å). У сополимеров ТФЭ—ВДФ и ТФЭ—Э при переходе из одной кристаллической формы в другую конформация цепей не меняется (в отличие от ПВДФ и ПТФЭ) и остается плоской [8].

ТАБЛИЦА III. 2

Кристаллографические характеристики некоторых сополимеров ТФЭ

Сополимер	Содержание ТФЭ в сополимере, % (мол.)	Форма элементарной ячейки	Параметры элементарной ячейки, нм (Å)			Плотность, г/см ³	
			a	b	c	кристаллитов	аморфных областей
ТФЭ—Э	50	Триклинная	0,874 (8,74)	0,554 (5,54)	0,503 (5,03)	1,90	—
			0,910 (9,10)	0,555 (5,55)	0,503 (5,03)	1,82	1,615
ТФЭ—ВДФ	50	Гексагональная	0,522 (5,22)	0,522 (5,22)	0,503 (5,03)	1,88	—
	30	Ромбическая	0,922 (9,22)	0,518 (5,18)	0,256 (2,56)	2,01	1,735
	30	Гексагональная	0,526 (5,26)	0,526 (5,26)	0,256 (2,56)	2,01	—
	20	Ромбическая	0,892 (8,92)	0,516 (5,16)	0,254 (2,54)	2,02	1,80

Кристаллиты сополимеров ТФЭ—ГФП и ТФЭ—ТрФЭ имеют в основном такую же спиральную конформацию с гексагональной упаковкой, как у ПТФЭ (см. гл. II), но закрученную менее регулярно и менее свернутую из-за групп CF₃ ГФП и атомов водорода ТрФЭ, создающих дефекты в кристаллической

Свойства промышленных сополимеров ТФЭ *

Показатели	ТФЭ-ГФП *	ТФЭ-Э	ТФЭ-ПФ (АВ) ЭФ	ТФЭ-ВДФ	ТФЭ-ТрФЭ
Плотность, г/см ³	2,14—2,16	1,70	2,12—2,17	1,91—1,93	2,0—2,1
Показатель преломления, n_D^{25}	1,341—1,349	—	—	1,396	—
Температура, °С					
плавления	270—285	265—275	300—310	155—160	210—230
стеклования	—90	—100	—	—45÷—50	Ниже 150
разложения	Выше 380	Выше 350	—	Выше 360	Выше 320
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,209	0,239	—	—	—
[кал/(см·с·°С)]	[5·10 ⁻⁴]	[5,7·10 ⁻⁴]	—	—	—
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·°С)	1,17 [0,28]	1,93—1,97	—	—	—
[кал/(г·°С)]	—	[0,46—0,47]	—	—	—
Температурный коэффициент линейного расширения (от 20 до 100 °С), °С ⁻¹	5·10 ⁻⁵ —9·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁵ —10 ⁻⁴	6,7·10 ⁻⁵	9,7·10 ⁻⁵ —1,2·10 ⁻⁴	—
Разрушающее напряжение, МПа (кгс/см ²) при растяжении	16—31 (160—310)	35—50 (350—500)	28—32 (280—320)	30—50 (300—500)	15—30 (150—300)
при сжатии	15—16 (150—160)	50 (500)	—	—	—
при изгибе	20—30 (200—300)	34 (340)	—	25—33 (250—330) **	20 (200) **
Относительное удлинение при разрыве, %	250—400	150—400 **	300	300—500	200—450
Модуль упругости, МПа (кгс/см ²) при растяжении	300—400 (3 000—4 000)	1 200 (12 000)	—	—	—
при сжатии	—	700 (7 000)	—	—	—
при изгибе	600 (6 000)	900—1 400 (9 000—14 000)	700 (7 000)	400 (4 000)	400 (4 000)
Ударная вязкость, кДж/м ² или кгс·см/см ²	Выше 125 **	Выше 125 **	—	140—200 **	—
Твердость по Бринеллю, МПа (кгс/мм ²) по Роквеллу	30—40 (3—4) 25	60 (6) 50	—	45 (4,5)	30—35 (3—3,5)
по Шору (шкала Д)	55 18,0	75 26—27	60—65	—	—
Критическое поверхностное натяжение, мН/м или дин/см	—	—	—	—	—
Коэффициент трения по металлу	0,08 0,35	0,087 0,54	—	0,04	—
статический	—	—	0,2	—	—
динамический	2,1 2,1	2,6 2,6	2,1 2,1	10—11	7—8
Диэлектрическая проницаемость при 10 ³ Гц	—	—	—	—	—
при 10 ⁶ Гц	Выше 10 ¹⁷	Выше 10 ¹⁶	Выше 10 ¹⁸	10 ¹⁰ —10 ¹¹	10 ¹⁴
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	—	—	—	—	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ³ Гц	0,0002	0,0008	0,0002	0,013—0,02	0,02
при 10 ⁶ Гц	0,0007	0,005	0,0003	—	—
Электрическая прочность, МВ/м или кВ/мм	20—35	20—25	—	10—12	14—16
при толщине образца 2 мм	100—120	140	—	—	—
при толщине образца 100 мкм	165	72	—	—	—
Дугостойкость, с	Ниже 0,01	Ниже 0,1	—	Ниже 0,1	Ниже 0,1
Водопоглощение за 24 ч, %	—	—	—	—	—
Температура эксплуатации, °С	—	—	—	—	—
максимальная	—	—	—	—	—
длительное воздействие	200	180—200	260	110	180
кратковременное воздействие	260	230	—	125	—
минимальная	—195	—100	—	—60	—253
Горючесть	Не горит	Не горит	Не горит	Не горит	Не горит
Кислородный индекс, %	95	30	—	—	—
Атмосферостойкость	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная
Грибо- и тропикостойкость	Отличные	Отличные	Отличные	Отличные	Отличные
Радиационная стойкость, Дж/кг (рад)	10 ⁴ (10 ⁶)	10 ⁶ (10 ⁸)	10 ⁴ (10 ⁶)	10 ⁴ (10 ⁶)	10 ⁴ (10 ⁶)
Способность к механической обработке	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная
к сварке	Хорошая	Хорошая	—	Хорошая	Хорошая
к окраске	Отличная	Отличный	—	Отличная	—

* См. также [64].

** Образцы не ломаются, а только прогибаются.

** В зависимости от метода охлаждения образцов.

решетке. Это приводит к уменьшению жесткости и увеличению внутренней подвижности и гибкости сополимерной цепи. Степень кристалличности сополимеров ТФЭ находится в пределах 40—60% и зависит от режима охлаждения изделий после формования. Наиболее высокой степенью кристалличности отличаются сополимеры ТФЭ—Э эквимольного состава с чередующимися звеньями. Нарушение порядка в цепях сополимеров ТФЭ, содержащих более чем эквимольные количества второго компонента, или сополимеризация ТФЭ с небольшими количествами сомономера, например ПФ(АВ)Эф или ГФП, вызывающими дефектность кристаллической решетки сополимера, приводят к понижению степени кристалличности и температуры

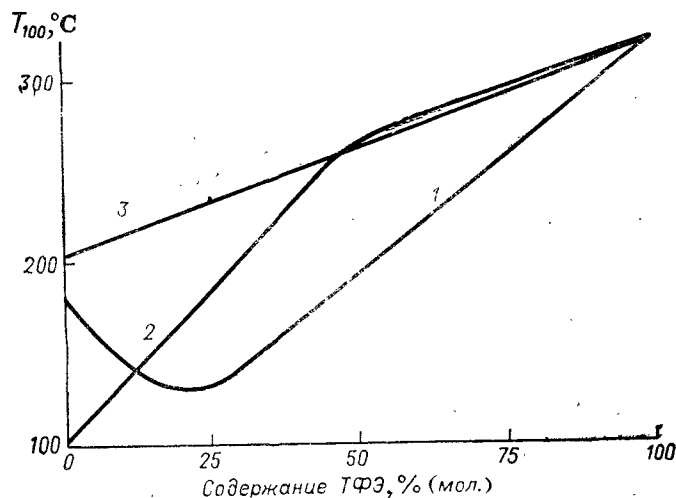


Рис. III.2. Зависимость теплостойкости (температуры плавления) сополимеров ТФЭ с различными сомономерами от состава сополимеров: 1—ТФЭ—ВДФ; 2—ТФЭ—Э; 3—ТФЭ—ГФП. Теплостойкость по методу НИИПП определена на приборе Журкова по термодинамическим кривым (данные И. А. Майгельдинова).

плавления. Наибольшей температурой плавления обладает сополимер с небольшим содержанием ПФ(АВ)Эф. Теплостойкость (температура плавления) сополимера ТФЭ—ГФП на 50°C ниже, чем у ПТФЭ (табл. III.3).

Теплостойкость сополимеров ТФЭ с фторолефинами и этиленом зависит от их состава* (рис. III.2). Наиболее высокую теплостойкость имеют сополимеры эквимольного состава. Изучены структурные параметры сополимеров ТФЭ—Э, ТФЭ—ВДФ и ТФЭ—ТрФЭ эквимольного состава, характер их изменения при нагревании до температуры плавления $T_{пл}$ и при-

чины сходства и различия $T_{пл}$ этих сополимеров [9]. На $T_{пл}$ в основном оказывают влияние два фактора: 1) строение макромолекул и особенно их жесткость, которая определяет размеры кристаллитов и набор возможных конформаций; 2) способ упаковки цепей в кристаллитах. Температура плавления кристаллизующихся полимеров определяется теплотой ΔH и энтропией ΔS плавления. Теплота плавления ΔH в значительной мере зависит от молекулярного взаимодействия, которое в данном случае не влияет на $T_{пл}$ сополимеров; энтропия плавления ΔS главным образом определяется изменением конформации при плавлении сополимеров. Таким образом, ответственной за $T_{пл}$ сополимеров ТФЭ—Э, ТФЭ—ВДФ и ТФЭ—ТрФЭ является энтропия плавления ΔS и особенно ее конформационная составляющая [9].

Термостойкость сополимеров ТФЭ зависит от химической природы сомономера. Наибольшей термостойкостью обладают сополимеры с перфторированной цепью. По термостойкости сополимер ТФЭ—ПФ(АВ)Эф конкурирует с ПТФЭ. Наименьшей термостойкостью обладают сополимеры, содержащие в полимерной цепи лабильную группу СНФ. Термостойкость сополимеров, в состав которых входит достаточно стабильная группа CH_2 , зависит от молекулярной структуры цепи. Сополимеры с изолированными друг от друга метиленовыми группами (ТФЭ—ВДФ) имеют высокую термостойкость. Почти такая же термостойкость у сополимеров с двумя метиленовыми группами, примыкающими к диформметиленовым группам, т. е. у сополимера со строго чередующимися звеньями ТФЭ—Э [10]. По термостойкости сополимеры ТФЭ можно расположить в ряд: ТФЭ—ПФ(АВ)Эф > ТФЭ—ГФП > ТФЭ—ВДФ > ТФЭ—Э > ТФЭ—ТрФЭ > ТФЭ—ВФ. Стойкость к термоокислению перфторированных и соседних с ними атомов углерода обусловлена отрицательным индуктивным эффектом атомов фтора, создающих экранирующую электронную оболочку вокруг атомов углерода, связанных с меньшими по объему атомами водорода.

Экранирующим эффектом наиболее электроотрицательных атомов фтора объясняется и высокая химическая стойкость большинства сополимеров ТФЭ к весьма агрессивным средам, таким, как высококонцентрированные кислоты, щелочи, сильные окислители (рис. III.3). При эквимольном и более высоком содержании ТФЭ сополимеры нерастворимы в органических растворителях. Растворимые в кетонах и некоторых сложных эфирах сополимеры получены при применении в качестве сомономера полярных фторолефинов: ВФ, ВДФ, ТрФЭ, при их содержании 2 моль и более на 1 моль ТФЭ (рис. III.4).

При оценке диэлектрических свойств сополимеров ТФЭ решающим является не состав сополимера, а полярность сомономера. Лучшие диэлектрики — это сополимеры с наименее полярными сомономерами (ГФП, ПФ(АВ)Эф, этиленом).

* См. также Набережных Р. А., Сорокин А. Д., Гальперин Е. Л. и др. Высокомолекулярное соединение, 1977, т. Б19, № 1, с. 33—37.

С возрастанием полярности сомономера диэлектрические свойства сополимера ухудшаются.

Сополимеры ТФЭ—Э и ТФЭ—ВДФ характеризуются высокой механической прочностью (рис. III.5), значительно превосходящей в пределах температур их эксплуатации прочность ПТФЭ и близкой к прочности ПВФ и ПВДФ. Прочность сополимеров ТФЭ—ГФП, ТФЭ—ПФ(АВ)Эф, ТФЭ—ТрФЭ соизмерима с прочностью ПТФЭ [11]. Изделия из сополимеров ТФЭ не становятся хрупкими даже при их максимальной кристаллизации. Среди сополимеров ТФЭ наибольшей прочностью, твердостью, стойкостью к деформации под воздействием нагрузок обладает сополимер ТФЭ—Э (см. табл. III.3).

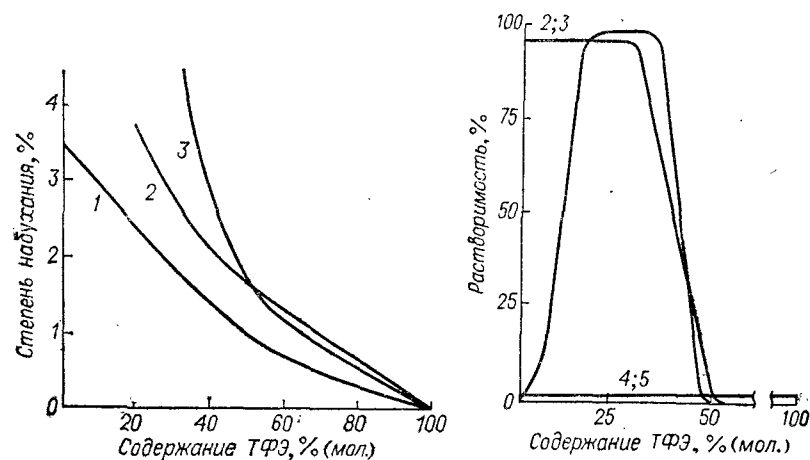


Рис. III.3. Зависимость степени набухания (после выдержки в 98%-ной HNO_3 при 78°C в течение 3 ч) прессованных образцов (толщина 1,5 мм) от состава сополимеров: 1—ТФЭ—ТрФЭ; 2—ТФЭ—ВДФ; 3—ТФЭ—Э.

Рис. III.4. Зависимость растворимости в ацетоне (при комнатной температуре) от состава сополимеров ТФЭ: 1—ТФЭ—ВДФ; 2—ТФЭ—ТрФЭ; 3—ТФЭ—ВФ; 4—ТФЭ—Э; 5—ТФЭ—ГФП.

Особенность фторсодержащих сополимеров ТФЭ в отличие от перфторсополимеров заключается в способности сополимеров образовывать пространственные структуры при нагревании и под воздействием ионизирующих излучений. Наибольшей стойкостью к ионизирующим излучениям обладает сополимер ТФЭ—Э. Исследованиями спектров ЭПР γ -облученных ПВДФ, ПВФ и сополимеров ТФЭ—Э, ТФЭ—ВДФ и ТФЭ—ТрФЭ разного состава при различных температурах выявлено, что при наличии не менее двух соседних групп CF_2 образуются только фторалкильные радикалы. Разрыв полимерной цепи наблюдается по месту возникновения «блоков» CF_2 -групп. При γ -облучении в сополимере ТФЭ—Э появляются и алкильные

радикалы, концентрация которых возрастает с увеличением концентрации звеньев этилена. Свободные радикалы при γ -облучении фторсодержащих полимеров и сополимеров образуются в основном за счет отрыва атомов водорода [12]. Химические превращения, протекающие при радиолитическом разложении фторсодержащих сополимеров и полимеров, обуславливают в известной мере их структурные изменения [13].

Наиболее ценным показателем сополимеров ТФЭ является значительно более низкая вязкость расплава, которая в 10^6 раз меньше, чем у ПТФЭ, что позволяет получать изделия из сополимеров обычными для термопластов методами переработки.

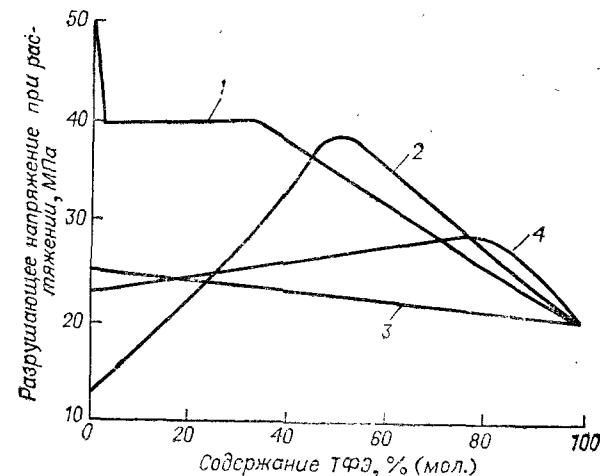
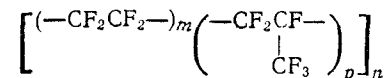


Рис. III.5. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от состава сополимеров ТФЭ при 20°C: 1—ТФЭ—ВДФ; 2—ТФЭ—Э; 3—ТФЭ—ТрФЭ; 4—ТФЭ—ГФП.

Достаточно высокие термостойкость, стойкость к атмосферным воздействиям и плесневым грибам позволяют перерабатывать сополимеры ТФЭ без применения термо- и светостабилизаторов и других добавок.

СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ



Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (ТФЭ—ГФП), наиболее близкий по свойствам к ПТФЭ, выпускают в СССР под названием фторопласт-4М (4МБ) с 1959 г., в США — тефлон-FEP с 1960 г., в Японии — неофлон с 1960 г.

Первые сообщения о сополимере относятся к 1952 г. [14]. Сополимер ТФЭ—ГФП получали сополимеризацией ТФЭ и ГФП в водной среде с инициаторами персульфатом аммония под давлением 25—65 МПа (250—650 кгс/см²) при 55—80°C и перекисью бистрихлорацетила, растворенной в трихлорфторметане, при низкой температуре (—16°C) и под умеренным давлением. Эффективное действие при сополимеризации в массе или в инертном жидком перфторуглероде в качестве катализаторов оказывают фториды тяжелых металлов, например PbF₄, AgF₂, CoF₃ и AsF₃, в температурном интервале 100—300°C и давлении 200—1000 МПа (2000—10 000 кгс/см²) [15].

Высокомолекулярный сополимер ТФЭ—ГФП с температурой плавления 256—287°C и вязкостью расплава от $3 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^4$ Па·с ($3 \cdot 10^4$ — 10^5 П) получен свободнорадикальной сополимеризацией газообразных мономеров в водной среде с инициатором полимеризации персульфатом калия при 90—100°C и давлении 3—5 МПа (30—50 кгс/см²) [16]. Известен способ получения сополимера в виде водной дисперсии методом эмульсионной сополимеризации при 95—138°C и давлении 4 МПа (40 кгс/см²) с применением инициатора персульфата аммония или калия и в качестве диспергирующего агента аммонийной соли 9Н-гексадекафторнонановой или 8Н-тетрадекафтороктановой кислот [17]. Концентрация твердого сополимера в водной дисперсии составляет 18%, средний размер частиц 0,1—0,25 мкм. Введением указанных диспергирующих агентов удается лучше регулировать скорость процесса полимеризации, состав и молекулярную массу сополимера.

Сополимеры ТФЭ—ГФП, если их не подвергают дополнительной обработке, содержат термически неустойчивые карбоксильные концевые группы, образующиеся на стадии иницирования или обрыва цепей. В результате в процессе переработки (при температурах около 380°C) происходит выделение газообразных продуктов и в готовых изделиях появляются пузыри. Для стабилизации концевых групп предложены различные приемы обработки сополимера. Так, промытый и высушенный при 150°C сополимер сплавляют на воздухе при 350—400°C в течение 0,15—30 ч [16]. После сплавления содержание летучих веществ в сополимере менее 0,2% [после 30 мин выдержки испытуемого образца при 380°C в вакууме при остаточном давлении 1,33 кПа (10 мм рт. ст.)]. Концевые группы в полимерной цепи можно стабилизировать обработкой водяным паром [18]. После такой термообработки сополимер содержит более стабильные концевые группы CHF₂. Предложен способ стабилизации сополимера ТФЭ—ГФП, содержащего карбоксильные концевые группы, обработкой сополимера метиловым спиртом при 65—200°C [18], в результате которой получают сополимер со стойкими метилэфирными концевыми группами, выдерживаю-

щий температуру переработки без ухудшения свойств сополимера.

Сополимеры ТФЭ—ГФП, содержащие до 20% ГФП, с улучшенными свойствами получены при использовании фторированных инициаторов полимеризации, например фторированной надкислоты (полученной взаимодействием фторангидрида с 30%-ным водным раствором перекиси водорода), полимеризацией при 0—100°C и аутогенном давлении [19]. При сополимеризации в водной среде в присутствии ди(фтораил)перекисей получен сополимер ТФЭ—ГФП с повышенной теплостойкостью и с неизменяющейся при гранулировании и переработке вязкостью расплава [19]. При использовании таких инициаторов, как, например, ди(ω-гидрододекафторгептаноил)-, ди(гидротетрадекафтороктаноил)- и ди(перфторбутирил)перекись, устраняются выделение низкомолекулярных летучих компонентов, появление коричневой окраски сополимера и повышение вязкости расплава при спекании сополимера при 300—400°C (в результате удаления низкомолекулярных летучих веществ) [19].

Промышленный сополимер ТФЭ—ГФП, по-видимому, содержит не более 15—20% (мол.) ГФП [20, с. 654—670]. Сополимер с высоким содержанием ГФП [свыше 30—40% (мол.)] получен в присутствии катализаторов на основе тетраизопропилата титана и триизобутилалюминия или ацетилацетоната ванадия и диизобутилалюминийфторида, растворенных или диспергированных в органической жидкости, например в метилхлориде, или методом радиационной сополимеризации (сшитый сополимер с молекулярной массой $3 \cdot 10^4$) [21].

Молекулярная масса и структура *

Молекулярную массу сополимера ТФЭ—ГФП определяют косвенно по вязкости расплава или по показателю текучести расплава. Вязкость расплава 10^3 — 10^4 Па·с (10^4 — 10^5 П) сополимера в 10^5 раз меньше вязкости расплава ПТФЭ (10^{10} Па·с).

Введение в полимерную цепь ПТФЭ относительно небольшого количества ГФП из-за его низкой реакционной способности приводит к получению сополимера с небольшим количеством статистически распределенных по цепи боковых групп CF₃. Сополимер ТФЭ—ГФП имеет кристаллическую структуру. Кристаллические переходы, характерные для ПТФЭ, сдвигаются в область значительно более низких температур или не проявляются. Так, переходы первого порядка, характерные для ПТФЭ при 19 и 327°C, для сополимера сдвигаются в область температур —85 и 275°C соответственно [20]. Степень кристалличности сополимеров, температуры плавления кристаллитов и стеклования аморфной фазы зависят от содержания ГФП в сополимере и снижаются с увеличением содержания ГФП. Кристаллическая

* См. также [20, 65].

структура сополимера относительно мало чувствительна к условиям охлаждения. Степень кристалличности выпускаемого в промышленности сополимера составляет 40—50% для охлажденных из расплава и 50—57% для отожженных образцов. Такие изменения не влияют непосредственно на свойства изделий из сополимера. Степень кристалличности порошкообразного сополимера около 70% (у ПТФЭ она выше 95%). При плавлении объем сополимера изменяется на 8% (у ПТФЭ — на 20%) [20].

Свойства

Сополимер ТФЭ — ГФП по комплексу свойств такой же уникальный материал, как и ПТФЭ. Сополимер сочетает высокую термостойкость и стойкость к агрессивным средам, отличные диэлектрические показатели, хорошие механические свойства в широком диапазоне рабочих температур со способностью перерабатываться обычными для термопластов методами (экструзией из расплава, литьем под давлением и др.).

Термостойкость. Сополимер ТФЭ — ГФП по термостойкости существенно уступает ПТФЭ, но значительно превосходит водородфторсодержащие гомо- и сополимеры фторолефинов [11, 22]. Сополимер начинает разлагаться на воздухе при температуре выше 380°C, при более низких температурах он не подвержен термоокислительному воздействию. При длительной выдержке при 200°C (более 4000 ч) в контакте с воздухом не наблюдаются потери массы и изменения вязкости расплава сополимера. При 230°C потеря массы составляет 0,0004%/ч. Только при 370°C скорость потери массы становится значительной (0,3%/ч). Основные продукты разложения сополимера — мономеры ТФЭ и ГФП [20].

Радиационная стойкость. Облучение сополимера ТФЭ — ГФП УФ- и γ -лучами приводит к его структурированию (в незначительной степени). Радиационно-химический выход суммарного газовыделения составляет для сополимера 0,1. Основным летучим продуктом является CF_4 (60—100%). О структурировании сополимера под влиянием γ -облучения свидетельствуют изменения времени достижения нулевой прочности сополимера при 280°C и вязкости расплава сополимера. При дозе излучения меньше 0,009 МДж/кг (0,9 Мрад) реологические свойства сополимера сохраняются; разрушающее напряжение при растяжении облученного сополимера увеличивается, а относительное удлинение при разрыве уменьшается с 350 до 40% (при 80°C). Облучение при температуре ниже 80 и выше 320°C приводит к радиационной деструкции сополимера [20].

Химическая стойкость. Сополимер ТФЭ — ГФП нерастворим ни в одном из известных растворителей и устойчив ко всем химическим реагентам при повышенных температуре и давлении, за исключением расплавленных щелочных металлов, фтора при

повышенной температуре и фторирующих агентов типа ClF_3 и OF_2 . Высококонцентрированные кислоты, щелочи и окислители не вызывают набухания и изменения прочностных свойств сополимера. Проницаемость газов и жидкостей через пленку сополимера очень незначительна, меньше, чем у ПТФЭ, и для образцов размером 25×25 см, толщиной 25 мкм, составляет (в г/сут):

	ПТФЭ	ТФЭ — ГФП
Вода	0,21	0,10
Соляная кислота	1,48	0,02
Бензол	0,21	0,17
Четыреххлористый углерод	0,11	0,15
Кислород	1,5	0,8
Азот	0,20	0,17

Проницаемость через пленку сополимера паров воды составляет $6,3 \cdot 10^{-16}$, а гелия $(1,6 \div 3,7) \cdot 10^{-17}$ кг/(с·м·Па) [соответственно $3 \cdot 10^{10}$ г·см/(см²·ч·мм рт. ст.) и $(1,6 \div 3,7) \cdot 10^{-11}$ г·см/(см²·с·кгс/см²)].

Механические свойства. Сополимер ТФЭ — ГФП существенно не отличается по механическим свойствам от ПТФЭ, однако он характеризуется несколько меньшей хладотекучестью. Основные свойства сополимера ТФЭ — ГФП приведены в табл. III. 3. Механические свойства сополимера сохраняются в широком интервале температур от —200 до 200°C (рис. III. 6—III. 9) [23].

Диэлектрические свойства.

По диэлектрическим показателям сополимер ТФЭ — ГФП несколько уступает ПТФЭ, однако значения показателей высоки и мало зависят от температуры и частоты (рис. III. 10, III. 11). Обнаружено два максимума тангенса угла диэлектрических потерь при 100 и около 20°C. Эти максимумы $\lg \delta$ соответствуют α - и β -релаксации и связаны с молекулярным движением цепей сополимера [24].

Небольшое понижение диэлектрической проницаемости с повышением температуры связано с уменьшением плотности сополимера при нагревании. Электрическая прочность сополимера снижается с увеличением толщины образца, но даже при большой толщине достаточно высока. Стойкость к вольтовой дуге значительна, при дуговом разряде на поверхности

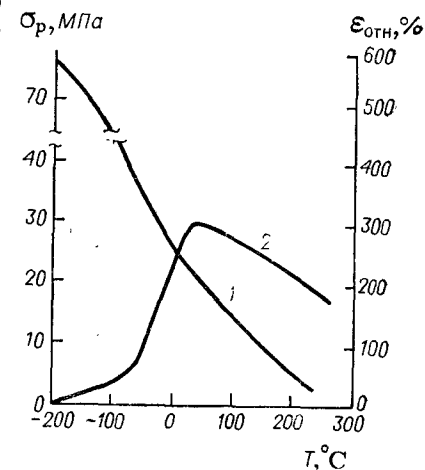


Рис. III. 6. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении σ_r (1) и относительного удлинения при разрыве $\epsilon_{отн}$ (2) сополимера ТФЭ — ГФП от температуры.

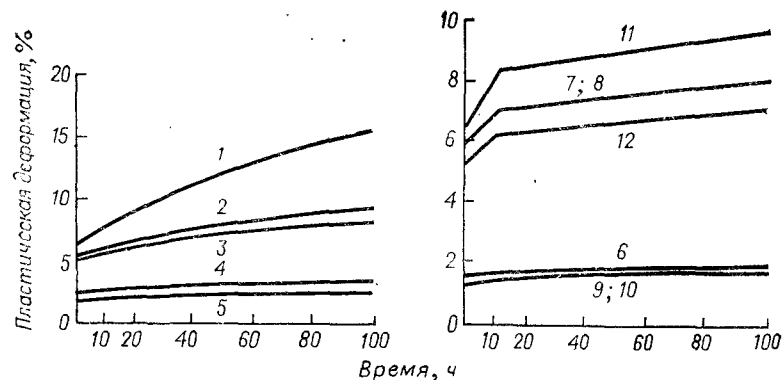


Рис. III. 7. Зависимость пластической деформации сополимера ТФЭ—ГФП при растяжении (1—5), сжатии (6—8) и кручении (9—12) от времени при различных напряжениях (при непрерывной нагрузке) и температуре:

1—23 °С, 10,5 МПа (105 кгс/см²); 2—175 °С, 1,4 МПа (14 кгс/см²); 3—-54 °С, 21,4 МПа (210 кгс/см²); 4—23 °С, 7 МПа (70 кгс/см²); 5—-54 °С, 7 МПа (70 кгс/см²); 6—23 °С, 2,8 МПа (28 кгс/см²); 7—23 °С, 7 МПа (70 кгс/см²); 8—100 °С, 1,4 МПа (14 кгс/см²); 9—13 °С, 7 МПа (70 кгс/см²); 10—100 °С, 1,4 МПа (14 кгс/см²); 11—100 °С, 5,3 МПа (53 кгс/см²); 12—23 °С, 14 МПа (140 кгс/см²).

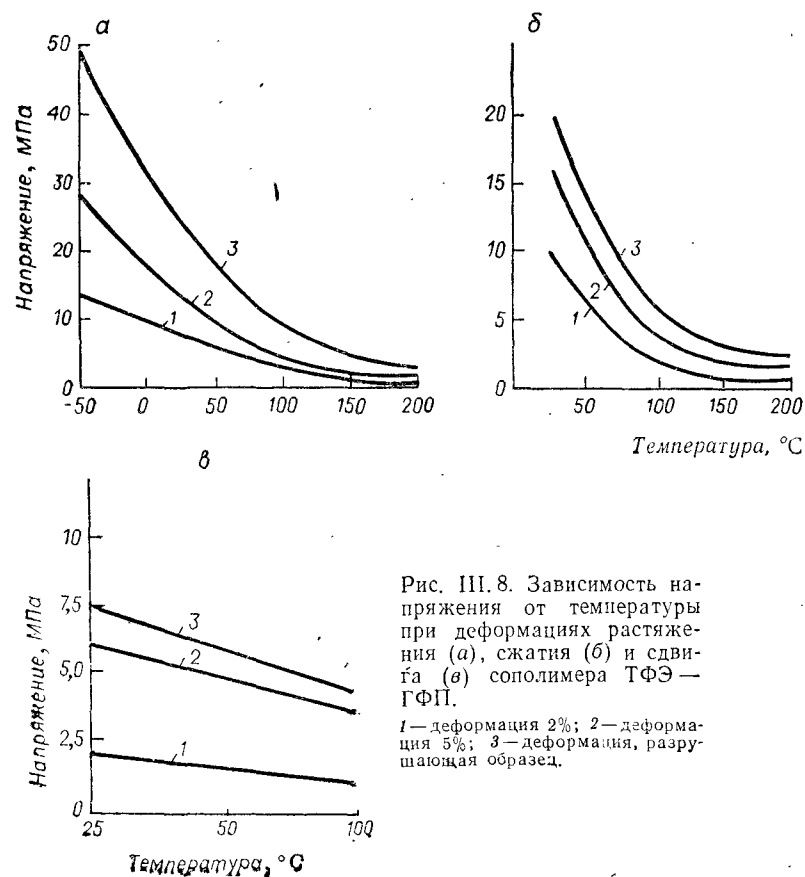


Рис. III. 8. Зависимость напряжения от температуры при деформациях растяжения (а), сжатия (б) и сдвига (в) сополимера ТФЭ—ГФП.

1—деформация 2%; 2—деформация 5%; 3—деформация, разрушающая образец.

сополимера не остается следов обугливания, и напряжение, необходимое для образования вольтовой дуги, остается постоянным.

Сополимер ТФЭ—ГФП способен длительное время сохранять в отсутствие электрического поля электрический заряд, создаваемый путем соответствующей обработки сополимера [24, с. 323].

Коэффициент трения сополимера по стали низкий и имеет следующие значения в зависимости от прилагаемой к образцу нагрузки (при скорости трения 7,5 м/мин) [23]:

Нагрузка			
МПа	0,007	0,07	0,7
кгс/см ²	0,07	0,7	7,0
Коэффициент трения			
статический	0,14	0,11	0,08
динамический	0,425	0,415	0,35

Сополимер ТФЭ—ГФП при нагревании сваривается со многими материалами, в том числе с ПТФЭ и металлами, например медью. Изделия из сополимера можно склеивать термостойкими клеями после специальной обработки их поверхности приемами, принятыми для ПТФЭ (см. гл. VII). Сополимер легко окрашивается в различные цвета термостойкими пигментами.

Изделия сополимера, особенно пленки толщиной до 0,25 мм, обладают хорошей прозрачностью в видимом спектре.

Термообработка при 220—260 °С ориентированных пленок сопровождается усадкой в продольном и поперечном направлениях, значение которой зависит от степени вытяжки [25]. При термообработке пленки в указанных пределах температур происходят наряду с дезориентацией конформационные процессы в поверхностном слое материала влияющие на способность пленки к термосвариванию [25].

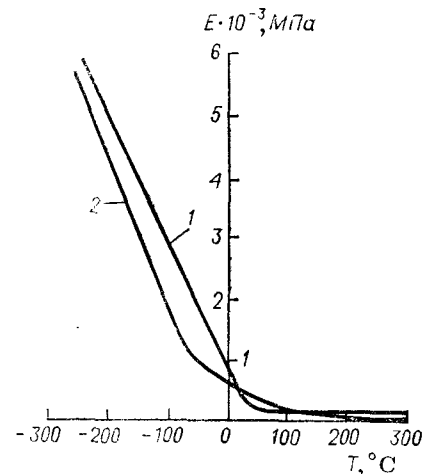


Рис. III. 9. Зависимость модуля упругости E при растяжении (1) и изгибе (2) сополимера ТФЭ—ГФП от температуры.

Применение

В зависимости от назначения и методов переработки выпускают разные марки сополимера ТФЭ—ГФП в виде гранул, порошка или суспензии. В СССР изготовляют следующие марки сополимера:

фторопласт-4МБ — для получения пленок с высокой прочностью и изоляции проводов экструзией из расплава и для литья под давлением;

фторопласт-4МБ-2 — для получения порообразующего материала, тонких пленок, изоляции проводов и кабеля [марка

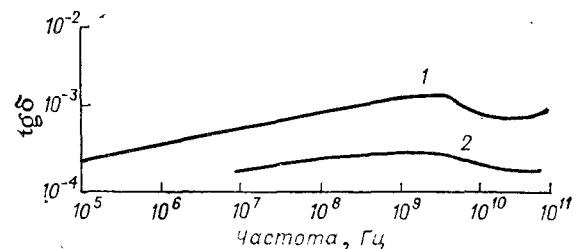


Рис. III. 10. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ сополимера ТФЭ — ГФП (1) и ПТФЭ (2) от частоты при 23 °C.

с особо высокими диэлектрическими свойствами в области высоких температур (200 °C) и частот;

фторопласт-4МБВ — для получения волокна фторин-4МБ (окрашенного и неокрашенного) экструзией из расплава;

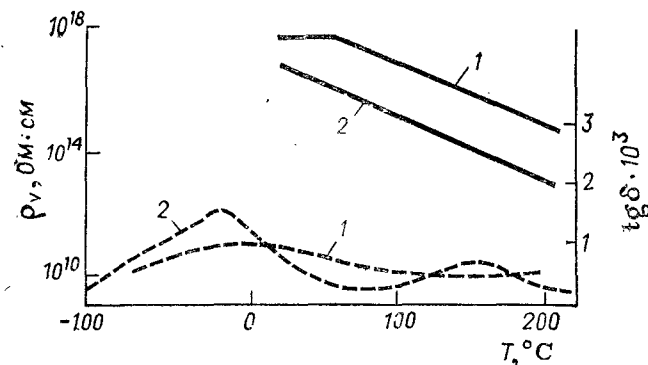


Рис. III. 11. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ρ_v (—) и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (---) сополимеров ТФЭ—ГФП (1) и ТФЭ—Э (2) от температуры (частота $1,5 \cdot 10^6$ Гц).

фторопласт-4МД — 50—60%-ная водная суспензия для покрытия металлов и полимерных пленок, пропитки стеклоткани, получения стеклотекстолитов;

фторопласт-4МБП — для получения покрытий напылением из порошков.

В США выпускают разные марки тефлона-ФЕР (марки 100, 110, 120, 160, 532-5001 и др.), предназначенные для получения изделий разными методами переработки (экструзией, литьем под давлением, покрытий из порошков и суспензий

и др.); в Японии неоплон-ND (марки 1, 2, 3) главным образом в виде органических и водных суспензий и грунта для них.

Из краткого обзора свойств видно, что сополимер ТФЭ — ГФП дополняет ПТФЭ, расширяет области его применения при использовании обычных для термопластов методов его переработки в изделия.

Сополимер применяют в электротехнике и электронике, в химической промышленности, авиа- и ракетостроении, автомобилестроении, нефтяной и текстильной промышленности, в медицине, фармакологии и других отраслях.

В электротехнике и электронике сополимер ТФЭ — ГФП используют для изоляции различных проводов: проводов электронных монтажных схем, коаксиальных кабелей, тонкостенной изоляции миниатюрных электронных конструкций и др. Провода для монтажных схем применяют для оборудования радиолокаторов, счетно-вычислительных, телеметрических, навигационных, промышленных и других приборов. Сополимер успешно используют для изготовления жестких и гибких печатных схем. Трубки, пленки, стержни и профили из сополимера применяют в электроизоляторах, реостатах, конденсаторах. Миниатюрные электронные составные элементы, изоляционные материалы для реле, распределители, изоляторы, штепсели и другие изделия получают литьем под давлением.

Способность сополимера длительное время сохранять электрический заряд в отсутствие электрического поля используют для создания электретов из пленок сополимера, имеющих высокую стабильность при 130 °C [24].

Наряду с ПТФЭ сополимер часто оказывается единственным материалом, пригодным для изоляции проводов и кабелей, работающих в особо сложных условиях в широком диапазоне температур.

Большое распространение получили также провода и кабели, изолированные слоистым материалом на основе полиимидной пленки и сополимера ТФЭ — ГФП [26]. Изоляционные конструкции из таких слоистых материалов (ламинатов) отличаются меньшей плотностью, малым поперечным сечением, высоким сопротивлением резанию, стойкостью к пенетрации, они способствуют миниатюризации счетно-решающих устройств. Полиимидные пленки, покрытые сополимером ТФЭ — ГФП, приобретают способность к термосвариванию, при этом сополимер является связующим агентом. Провода и кабели, изолированные такой пленкой, имеют диэлектрическую проницаемость 2,3—2,7, стойкость к старению при 250 °C 2000 ч, при 275 °C 600 ч. В сочетании с медью эти ламинаты нашли широкое применение при изготовлении гибких печатных схем и плоских кабелей [26].

Для кабельной изоляции применяют порообразующий сополимер ТФЭ — ГФП с диэлектрической проницаемостью 1,5—1,6 и плотностью 0,7—1,0 г/см³. При одном и том же наружном

диаметре коаксиальные кабели, изготовленные из такого сополимера, имеют меньшую массу и больший диаметр проводников, чем кабели из обычного сополимера. В качестве порообразующего вещества используют фреоны, например дифтордихлорметан, а в качестве инициаторов — нитрид бора или двуокись кремния.

В химической промышленности сополимер ТФЭ — ГФП применяют как стойкий к агрессивным средам материал для изготовления различных аппаратов, теплообменников, ректификационных колонн, вентилях, клапанов, прозрачной лабораторной посуды, шлангов, труб, облицовочного материала и других деталей, получаемых экструзией из расплава и литьем под давлением, а также всевозможных покрытий, которые можно наносить на различные субстраты в виде пленок, водных суспензий или порошков. Особенно удобны прозрачные емкости из сополимера, например делительные воронки, расходомеры для агрессивных жидкостей и шламов, коррозионностойкие футеровки для промышленных установок, стойкие к сорбции хлорированных органических растворителей, шаровые клапаны и краны с облицовкой или покрытием из сополимера.

Пленки из сополимера ТФЭ — ГФП применяют в виде свободных, самонесущих конструкций, в качестве промежуточного слоя в ламинатах, а также как антиадгезионный материал в бумагоделательной и текстильной промышленности, в полиграфии. Рукавную пленку сополимера используют для защиты от налипания и коррозии валков и сушильных цилиндров, работающих при повышенных температурах (150 °С), в печатных и копировальных машинах. Для более плотной насадки пленок, трубок и шлангов на оборудование используется способность сополимера к термической усадке.

Пленку сополимера со специально обработанной поверхностью можно склеивать термостойкими клеями с металлами, например углеродистой сталью, алюминием, медью, и с неметаллическими материалами для получения ламинатов с антифрикционной, износостойкой и коррозионностойкой поверхностью, являющихся хорошими конструкционными материалами. В тех случаях, когда допустима высокая температура переработки, пленку сополимера без обработки поверхности сваривают (склеивают) с другими материалами при температуре выше температуры ее плавления при небольшом давлении, не превышающем 0,7 МПа (7 кгс/см²), или без него. Пленку сополимера используют в качестве адгезива для соединения неметаллических материалов, например ПТФЭ, стекловолокна друг с другом или с металлами. В ламинате ПТФЭ — сополимер ТФЭ — ГФП — листовой металл (в виде рулонного материала) сополимер служит связующим материалом, плавящимся при 260 °С и затекающим под давлением во впадины микро рельефа металла, образуя с ним механические, а с ПТФЭ — механические и, возможно, электрохимические связи. Области

применения ламината — машиностроение, радиоэлектроника, химическая промышленность.

Водные суспензии сополимера используют для пропитки стеклоткани, получения стеклотекстолитов с антиадгезионными и диэлектрическими свойствами, а также в качестве основы краски, предназначенной для маркировки фторуглеродной изоляции, и в качестве основы эмали для покрытия проводов и металлических поверхностей.

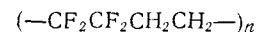
Нити из сополимера ТФЭ — ГФП, получаемые экструзией из расплава, применяют главным образом в химической промышленности для получения специальных, стойких к агрессивным средам сеток и тканей для фильтрования и защитных костюмов, для получения опорных сит, щеток, прокладок в приборах для пылеулавливания, влагоотделителей и др.

В СССР выпускается мононить фторин-4МБ со следующими параметрами:

Диаметр, мм	0,13	0,2	0,6
Разрывная нагрузка			
Н	3,2	5	16
кгс	0,32	0,5	1,6
Удлинение, %	25—55	25—55	25—55

На основе фторопласта-4МБ производятся также комплексная нить и штапельное волокно [27].

СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ



Сополимеры тетрафторэтилена с этиленом (ТФЭ — Э) выпускают в СССР под названием фторопласт-40 с 1954 г., в США под названием тефзел с 1970 г., в Японии под названием афлон-КОП с 1972 г., в ФРГ под названием хостафлон-ЕТ с 1974 г.

Получение

Судя по первым патентам (конец 1940-х гг.), полученные первые образцы сополимеров ТФЭ — Э были низкомолекулярными и растворялись в высококипящих растворителях (диизобутиладипинате и др.) при высокой температуре (260 °С) [28].

В начале 1960-х гг. появились патентные сообщения о сополимере ТФЭ — Э, обладающем высокой механической прочностью. Описано несколько способов получения такого сополимера. Водноэмульсионной сополимеризацией эквимольных количеств ТФЭ и Э при 70 °С и давлении 3 МПа (30 кгс/см²) с инициатором полимеризации персульфатом аммония в присутствии перфтороктаноата аммония, буры, трет-бутилового спирта и додецилмеркаптана получена стабильная дисперсия с содержанием 23,3% сополимера, имеющего температуру

плавления 270 °С. Из сополимера получена пленка с $\sigma_p = 50,4$ МПа (504 кгс/см²) и $\epsilon_{отн} = 400\%$ [29].

ТФЭ и Э сополимеризуются не только в присутствии перекисных инициаторов, но и под воздействием ионизирующих излучений в газовой, жидкой и твердой фазах [6, 30] *. Радиационная сополимеризация в газовой фазе при 20 °С приводит к большей степени превращения, чем в твердой фазе при —78 °С. Степень превращения возрастает с увеличением общей дозы излучения от 0,02 до 0,1 МДж/кг (2—10 Мрад). Сополимеризация под воздействием γ -облучения протекает с большей скоростью при добавлении хлорфторуглеводорода.

Получены сополимеры ТФЭ—Э при температуре от —60 до 20 °С в присутствии каталитической системы, состоящей из металлоорганических соединений цезия, олова и свинца и четырехвалентного цезия, например $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Получены также сополимеры ТФЭ—Э сополимеризацией в водной среде при 0—100 °С и давлении до 2,5 МПа (25 кгс/см²) с применением в качестве катализаторов свободных кислот или солей четырех-, пяти-, шести- или семивалентного марганца при количестве катализатора 0,001—0,1% (масс.) от полимеризуемой смеси [31].

Для улучшения термостойкости сополимера ТФЭ—Э и сохранения высоких прочностных свойств при 150—200 °С предложено вводить при сополимеризации небольшие количества [1—6% (мол.)] третьего компонента, например перфтор(алкилвиниловые) эфиры, перфторбутен-1, перфторпентен-1, перфторпропилен [32]. Для улучшения адгезии сополимера ТФЭ—Э к металлу предложено при сополимеризации добавлять 0,001—0,1 моль (на 1 моль ТФЭ) олефиновой кислоты (акриловой, метакриловой, фумаровой) и 0,01—0,5 моль олефина (алифатического, галогенированного) или сложных виниловых эфиров алкановых карбоновых кислот [33].

Структура

Сополимеры ТФЭ—Э имеют кристаллическую структуру. По данным работы [34], сополимер эквимольного состава может кристаллизоваться в ромбической (α) или гексагональной (β) структуре в зависимости от условий термообработки. α -Форма образуется при кристаллизации из расплава и постепенно переходит в β -форму при нагревании сополимера ниже температуры плавления. При этом для сополимера регулярного строения переход заканчивается при температуре на 50—70 °С ниже температуры плавления, а для сополимера с нарушением регулярности цепи — на 200—220 °С.

В процессе сополимеризации образуются мелкие кристаллиты, по-видимому, с гексагональной укладкой цепей. Незначительная часть кристаллитов при сополимеризации принимает

α -форму, создавая дефекты в структуре. Степень кристаллическости сополимера ТФЭ—Э зависит от скорости охлаждения расплава и изменяется от 40 для закаленных образцов до 60% для медленно охлажденных или отожженных при 200—240 °С образцов (температура максимальной кристаллизации). Наиболее совершенную кристаллическую решетку образуют сополимеры со строгим чередованием звеньев ТФЭ и Э в цепи. Сополимеры с увеличенным содержанием ТФЭ или Э имеют менее упорядоченную кристаллическую структуру, чем чередующиеся сополимеры эквимольного состава. Температура плавления сополимера зависит от состава (см. рис. III.2). На температуру плавления сополимера эквимольного состава влияет также регулярность чередования звеньев ТФЭ и Э [32, 35]. Расчетная температура плавления кристаллитов сополимера с идеальным чередованием звеньев составляет 313 °С [5]; реальная температура плавления сополимера с регулярным чередованием звеньев в цепи, полученного при —78 и —30 °С, равна 315 и 305 °С соответственно, а с менее регулярным чередованием звеньев (сополимеризация при 0—65 °С) 275—285 °С [8, 32, 35].

Степень регулярности чередования мономерных звеньев можно характеризовать отношением интенсивности поглощения в ИК-спектре валентных колебаний групп CH_2 , изолированных от групп CF_2 другими группами CH_2 (2950 см⁻¹), к интенсивности поглощения колебаний групп CH_2 , непосредственно примыкающих к группам CF_2 (2973 см⁻¹) [10]. Содержание «блоков» $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$, где $n = 1, 2, 3$ и более, можно также оценивать по отношению интенсивностей поглощения 773, 733 и 721 см⁻¹, соответствующих этим блокам, к интенсивности поглощения 2973 см⁻¹ всех метиленовых групп [32, 35]. Содержание блоков этилена в сополимере тем выше, чем меньше в нем ТФЭ. Содержание строго чередующихся звеньев ТФЭ и Э в сополимере эквимольного состава, полученного при температурах —30 и 65 °С, составляет 97 и 93%, а содержание блоков Э с $n = 2—1,5$ и 3,3% соответственно. При содержании ТФЭ выше 55% (мол.) полоса поглощения блоков этилена ($n = 2$) практически исчезает [32, 35]. Молекулярную структуру чередующегося сополимера ТФЭ—Э можно рассматривать как структуру ПВДФ типа «голова к голове» и «хвост к хвосту».

Свойства

Сополимер ТФЭ—Э эквимольного состава, имеющий наибольшее практическое применение, по ряду свойств отличается более существенно от ПТФЭ, чем сополимер ТФЭ—ГФП. Температура плавления и соответственно максимальная температура эксплуатации сополимера на 50—70 °С ниже, чем у ПТФЭ. Термостойкость, диэлектрические показатели, химическая стойкость, коэффициент трения сополимера уступают ПТФЭ, но достаточно высоки. Весьма существенны преимущества сополимера ТФЭ—Э перед ПТФЭ: он отличается значительно более

* См. также Гальперин Е. Л., Набережных Р. А., Цванкин Д. Я. и др. В кн.: Карбоцепные полимеры. М., «Наука», 1977, с. 25—35.

высокими механической прочностью, твердостью, жесткостью, сопротивлением ползучести, прорезанию, истиранию, раздиру, стойкостью к радиационным излучениям, хорошей формемостью обычными для термопластов методами экструзии и литья под давлением, меньшей плотностью материала. Плотность

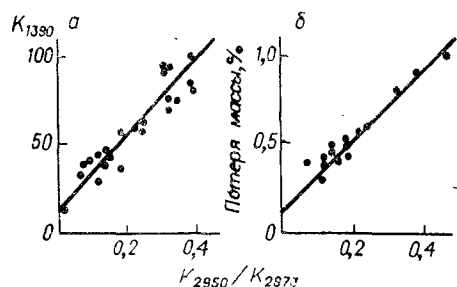


Рис. III.12. Зависимость разветвленности (по интенсивности поглощения 1390 см^{-1}) (а) и термостойкости (по потере массы при нагревании таблетированного образца диаметром 25 мм и высотой 2 мм в течение 5 ч при 275°C) (б) сополимера ТФЭ—Э от содержания блоков этилена (по отношению интенсивности поглощения K_{2950}/K_{2973}).

сополимера имеет приблизительно среднее значение между плотностью ПТФЭ и полиэтилена. Жесткость сополимера средняя между ПТФЭ и ПВДФ, гибкость намного больше, чем у ПВДФ, а прочность к удару выше, чем у ПТФЭ и ПВДФ.

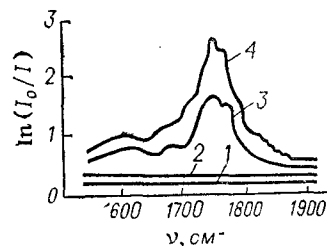


Рис. III.13. Спектры поглощения разветвленного (1, 3, 4) и неразветвленного (2) сополимеров ТФЭ—Э после нагревания в вакууме (1) и на воздухе (2—4) при температурах:

1— 290°C ; 17 ч; 2— 240°C ; 260 ч и 275°C ; 35 ч; 3— 240°C ; 260 ч; 4— 290°C ; 3 ч.

разца (порошок или таблетка) и механического воздействия, например вальцевания, в отличие от разветвленного сополимера, на который существенно влияют указанные факторы [10]. При прогреве в течение 300 ч при 200°C на воздухе неразветвленных и разветвленных сополимеров примерно эквивалентного состава в ИК-спектре не обнаружено изменений, что указы-

вает на высокую термостойкость сополимеров при этой температуре. Различие наблюдается при старении этих образцов при температуре 240°C и выше (рис. III.13) [10]. При этих температурах разветвленные сополимеры претерпевают термоокислительные процессы с появлением карбонильных (1755 см^{-1}), карбоксильных (1615 и 1780 см^{-1}) и фторангидридных (1850 см^{-1}) групп в ИК-спектре. Термоокислительные процессы при высоких температурах (290°C и выше) сопряжены с разрывом связей С—Н и С—F, с выделением HF и появлением в сополимере ненасыщенных связей типа $\text{CF}=\text{CH}$ (1720 и 3116 см^{-1}), а также с уменьшением количества боковых CH_3 -групп, и свидетельствуют о термодеструкции сополимера на воздухе. Прогрев в вакууме при 290°C вызывает некоторое разрушение С—Н и С—F-связей, приводящее не к образованию двойных связей (в спектре отсутствуют соответствующие им полосы поглощения), а к структурированию сополимера. Данные по изменению вязкости расплава η (при 295°C) и температуры потери прочности (ТПП)* порошка сополимера, прогретого на воздухе и в вакууме в течение 3 ч при 290°C , приведены ниже [10]:

	η , Па·с (П)	ТПП, $^\circ\text{C}$
До прогрева	$5,2 \cdot 10^5$ ($5,2 \cdot 10^7$)	318
После прогрева		
в вакууме	$3,8 \cdot 10^7$ ($3,8 \cdot 10^8$)	343
на воздухе	$6,6 \cdot 10^5$ ($6,6 \cdot 10^6$)	260

При содержании ТФЭ 53—63% (мол.) сополимер имеет температуру плавления 264 — 277°C и, в отличие от сополимера с меньшим содержанием ТФЭ, более стабильный показатель текучести расплава при многократной экструзии [35].

Радиационная стойкость. Ионизирующее облучение влияет на структуру и свойства сополимера ТФЭ—Э. При γ -облучении наблюдается переход кристаллитов из α - в β -форму и происходит аморфизация сополимера. При изменении дозы излучения от 0 до 15 МДж/кг (0—1500 Мрад) изменяются средние расстояния между цепями и средние поперечные размеры кристаллитов, и при дозе 15 МДж/кг (1500 Мрад) сополимер с трудом можно считать кристаллическим [34]. По данным [36], полная аморфизация наступает при дозе 10 МДж/кг (1000 Мрад). Об изменении кристаллической структуры сополимера свидетельствуют термо- и дифрактограммы облученных образцов (рис. III.14) [36].

При облучении в вакууме под воздействием поглощенных нейтронов и γ -лучей в сополимере возникают поперечные связи

* ТПП определяют так же, как и для ПТФХЭ (см. гл. II) при удельной нагрузке 40 кПа (4 гс/мм^2).

между молекулярными цепями; на воздухе же преобладают процессы деструкции. Потери массы при облучении на воздухе и в вакууме одинаковы и пропорциональны поглощенной дозе: на каждый 1 МДж/кг (100 Мрад) потери массы составляют 0,65% в пределах поглощенных доз до 4 МДж/кг (400 Мрад) [36]. Основными газообразными продуктами радиолитического разложения ТФЭ—Э являются молекулярный фтор и HF, выход

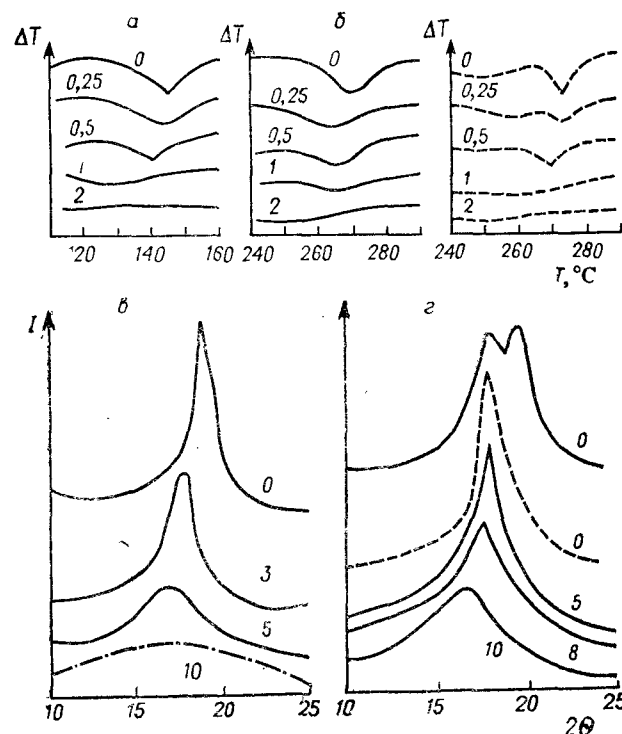


Рис. III.14. Термограммы (а, б) и дифрактограммы (в, г) неотожженных (—) и отожженных при 260 (---) и 160 °С (.....) образцов сополимеров ТФЭ—ВДФ (а, в) и ТФЭ—Э (б, г) при различных дозах излучения. Цифры у кривых дозы излучения в МДж/кг.

которых можно значительно уменьшить введением неорганических добавок, лучше всего TiO_2 [3% (масс.)] [37].

Стойкость к радиационным излучениям — это одно из отличительных свойств сополимера ТФЭ—Э. При дозе излучения 1 МДж/кг (100 Мрад) полимер обладает стойкостью, превышающей стойкость многих других пластмасс. Под влиянием γ -облучения модуль упругости при изгибе повышается. Изменение σ_p и $\epsilon_{отн}$ экструдированной пленки сополимера под влия-

нием γ -облучения при комнатной температуре приведено ниже [38]:

Доза излучения							
МДж/кг . . .	0	0,007	0,5	1	2	3	5
Мрад	0	7	50	100	200	300	500
Разрушающее на- пряжение при растяжении							
МПа	35,9	29,2	29,5	31,6	32,7	32	33,4
кгс/см ² . . .	359	292	295	316	327	320	334
Относительное удлинение при разрыве, % . .	300	260	95	65	40	15	10

Химическая стойкость. Соплимер эквимольного состава инертен по отношению к сильным кислотам и щелочам, окислителям, галогенам, кроме фтора, а также ко всем органическим веществам при повышенной температуре. После нагревания сополимера в 98%-ной HNO_3 при 78 °С в течение 3 ч его масса увеличивается на 1,6%, а в 45%-ной NaOH при 100 °С за то же время она уменьшается на 0,03% без изменения прочности при растяжении и относительного удлинения [11]. Эти показатели не изменяются после длительного воздействия (2000 ч) кипящей воды. Соплимер не растворяется в известных растворителях даже при высокой температуре. Коэффициент влагонепроницаемости пленок сополимера ТФЭ—Э составляет $6,68 \cdot 10^{-25}$ кг/(с·м·Па) [$3,18 \cdot 10^{-9}$ г·см/(см²·ч·мм рт. ст.)].

Диэлектрические свойства. Соплимер является хорошим диэлектрическим материалом (см. табл. III.3). Диэлектрическая проницаемость сополимера не изменяется при изменении температуры и частоты. Тангенс угла диэлектрических потерь увеличивается с повышением частоты, но его значения ниже, чем у большинства диэлектриков. Изменение $\text{tg } \delta$ и ρ_v от температуры в сравнении с сополимером ТФЭ—ГФП представлено на рис. III.11 [11].

Механические свойства. Механические свойства сополимера значительно выше, чем каждого из гомополимеров (см. табл. III.3). Влияние температуры на модуль упругости при сжатии и изгибе приведено ниже:

Температура, °С	—100	—60	20	50	60	75	100	150
Модуль упругости при сжатии								
МПа	—	—	765	625	—	480	300	85
кгс/см ² . . .	—	—	7 650	6 250	—	4 800	3 000	850
при изгибе								
МПа	2 120	1 540	950	—	580	—	210	—
кгс/см ² . . .	21 200	15 400	9 500	—	5 800	—	2 100	—

Прочность на разрыв сополимера, содержащего 55% (мол.) ТФЭ, резко падает в диапазоне температур от —190 до —110 °С, но уже при —100 °С он обнаруживает пластичность [29, 32]. Относительное удлинение при разрыве при 120 °С достигает 800%,

при дальнейшем повышении температуры оно снижается и вблизи 200 °С становится равным 50% (рис. III. 15) [35]. Меньшее изменение $\epsilon_{отн}$ при высоких температурах наблюдается для тройного сополимера [32]. Ползучесть сополимера ТФЭ—Э меньше, чем у ПТФЭ, поэтому сополимер в значительной степени деформируется под нагрузкой и обладает лучшей устойчивостью к хладотекучести. Зависимость деформации сжатия сополимера ТФЭ—Э от нагрузки выражается следующими значениями:

Нагрузка				
МПа	10	15	22,5	32,5
кгс/см ²	100	150	225	325
Деформация сжатия, %	1	2	5	10

Пленка, полученная экструзией из расплава или из суспензий сополимера, имеет $\sigma_p = 30\text{--}50$ МПа (300—500 кгс/см²) при толщине 20—100 мкм. Пленку можно сваривать, наслаивать в горячем состоянии и подвергать термоформованию. Ориентированные пленки обладают высокой обратимой деформацией; при нагревании до 120 °С они усаживаются в 2 раза. Степень усадки увеличивается до 5, если пленку до растяжения подвергают сшиванию облучением, что приводит к увеличению вязкости и прочности расплава. Стойкость γ -облученного материала к высоким температурам позволяет растягивать трубки или пленки при температуре 280—290 °С, превышающей температуру плавления сополимера. Это свойство сополи-

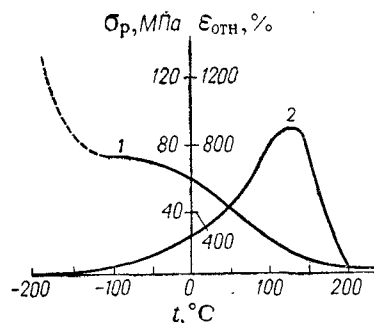


Рис. III. 15. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении σ_p (1) и относительного удлинения при разрыве $\epsilon_{отн}$ (2) сополимера ТФЭ—Э [(содержание ТФЭ 55% (мол.))] от температуры.

мера используют при получении термоусадочных трубок [38]. Изоляция для проводов из облученного (сшитого) сополимера обеспечивает защиту от перегрузок тока и не разрушается при воздействии горячего паяльного железа.

Стеклоткань, пропитанная суспензией сополимера ТФЭ—Э, имеет $\sigma_p = 90\text{--}140$ МПа (900—1400 кгс/см²). Прочность на изгиб стеклотекстолита, изготовленного из нескольких слоев стеклотекстолита методом прессования, в 3 раза больше, чем у прессованных образцов порошкообразного сополимера.

Применение

В зависимости от метода переработки или назначения изготавливают разные марки сополимера в виде гранул, порошка, водных суспензий и органоэполей. В СССР выпускают следующие марки сополимера:

фторопласт-40П — для получения изделий прессованием и пресс-литьем;

фторопласт-40Ш — для экструзии, например пленок, труб, изоляции проводов; для пресс-литья;

фторопласт-40ШБ — для экструзии и пресс-литья (марка с высокой цветостойкостью и улучшенным $\text{tg } \delta$);

фторопласт-40ЛД — для переработки литьем под давлением;

фторопласт-40Д — для получения покрытий из суспензий и пропитывания тканей; для приготовления композиции (в качестве наполнителя);

фторопласт-40ДП — для получения покрытий методом порошкового напыления.

В США выпускают несколько марок сополимера: тефзел-200; 280; 210; НТ-2004 (стеклоусиленный тип с 25% стекловолокна).

Перечисленные марки отличаются друг от друга молекулярной массой, реологическими свойствами (см. гл. VII), товарной формой.

Сочетание высоких механических, диэлектрических и химических свойств сополимера ТФЭ—Э с высокой теплостойкостью и стойкостью к старению и ионизирующим излучениям делает его особенно перспективным для различных применений, особенно в электротехнике, электронике, нефтяной и химической промышленности, атомной технике, автомобилестроении и др.

В электротехнике сополимер применяют в виде оболочек кабелей (управления и связи, силовых и сигнальных), для наложения изоляции на провода, к которым предъявляют повышенные требования по сопротивлению к прорезанию, истиранию, удару. Из сополимера получают литьевые изделия — катушки, штепсельные розетки, разъемы, выключатели и др. Провода и кабели с изоляцией из сополимера используют, например, в бесштанговых насосах при разведке нефтяных месторождений, в счетно-решающих устройствах, а также в авиационном приборостроении.

Экструзией из расплава, литьем под давлением, ротационным формованием, формованием с раздувом из сополимера изготавливают пробки для труб, соединительные муфты, гофрированные шланги, клапаны насосов, зажимы, лабораторное оборудование, набивки для колонн, сальниковые набивки, детали центрифуг, крепежные детали, детали центробежных и шестеренчатых насосов (корпус, крыльчатка), футерованное оборудование, облицовку ванн, вентиля, различные чехлы, детали с вформованными вкладышами, корпуса обогревателей, толсто- и тонкостенные изделия и т. д. В качестве конструкционного материала сополимер используют для производства основной детали бамперной системы в автомашинах [39]. Кронштейны из сополимера работают успешно в среде авиационных топлив, детали (сухари, вкладыши) входят в комплект топливоизмери-

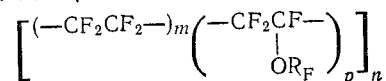
тельной аппаратуры. Кольца, полученные литьем под давлением, эксплуатируют в гидравлических системах.

В химической промышленности применяют оборудование с коррозионностойким покрытием из порошка сополимера; провода, изолированные эмалью на основе суспензий сополимера, используют в электротехнике [40].

Стеклоткани, пропитанные сополимером, предназначаются для электрической изоляции в двигателях и трансформаторах, для получения текстолита, радиационностойких изделий и для использования в качестве антиадгезионного облицовочного материала.

Прочность нитей диаметром 0,08—0,35 мм, полученных extrusion из расплава, колеблется в пределах 400—470 МПа (40—47 кгс/мм²), удлинение 12—18% [41]. Мононити применяют в аппаратах для улавливания тонкодиспергированной жидкости из выбросов, загрязняющих атмосферу. Ткани из нитей используют в фильтрах и очистных сооружениях, где требуются химическая стойкость, стойкость к повышенным температурам, коррозии, высокие антиадгезионные свойства. В качестве среднего слоя эти ткани применяются в слоистых материалах на основе каучука и пластмасс. Из таких материалов изготавливают, например, клапаны, вентили, краны с улучшенными эксплуатационными характеристиками [41].

СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ПЕРФТОР(АЛКИЛВИНИЛОВЫМИ) ЭФИРАМИ



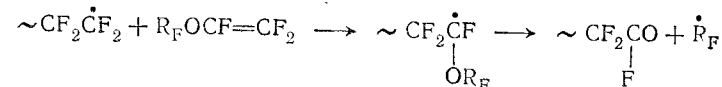
Сополимер тетрафторэтилена с перфтор(алкилвиниловыми) эфирами [ТФЭ—ПФ(АВ)Эф], обладающий пластическими свойствами, выпускают в США под названием тефлон-РФА с 1973 г., в СССР сополимеры получают в опытных условиях с 1972 г.

Сополимеризацией ТФЭ с ПФ(АВ)Эф получены каучуки и пластики, в зависимости от содержания в сополимере ПФ(АВ)Эф. Так, сополимер ТФЭ с перфтор(метилвиниловым) эфиром [ТФЭ—ПФ(МВ)Эф], содержащий 30% (мол.) и более ПФ(МВ)Эф, представляет собой трудно вулканизирующийся каучук [4, 42]. Для улучшения вулканизуемости вводят при сополимеризации этой пары третий, способный к структурированию, сомономер типа CF₂=CFOR_FX, где R_F—перфторалкильный радикал, X—COOR, CN и др. [42].

Сополимер ТФЭ—ПФ(АВ)Эф с пластическими свойствами появился позже эластомерного сополимера. По данным [43], сомономер выбран из группы, включающей перфтор(этилвиниловый), перфтор(пропилвиниловый) и 3-гидроперфтор(пропилвиниловый) эфиры, причем предпочтение имеет перфтор(про-

пилвиниловый) эфир [ПФ(ПВ)Эф]. Содержание ПФ(ПВ)Эф в сополимере невелико [2—3% (масс.)] [43].

Сополимеризация ТФЭ с ПФ(АВ)Эф осуществляется в водно-эмульсионной среде с использованием инициатора полимеризации персульфата аммония, диспергирующих агентов перфторкаприлата или перфтороктаноата аммония, при 50—100 °С и давлении несколько мегапаскаль (несколько десятков атмосфер). Для получения сополимера с узким молекулярно-массовым распределением и необходимой вязкостью расплава применяют агенты переноса цепи (водород, метан, этан). При сополимеризации добавляют фторсодержащий растворитель, например CCl₂FCClF₂, для повышения скорости полимеризации и буфер карбонат аммония для придания стабильности концевым группам растущей макромолекулярной цепи [43]. Такими нестабильными концевыми группами являются фторангидридные группы, образующиеся в результате перегруппировки ПФ(АВ)Эф на конце цепи в процессе ее роста:



Фторангидридные группы в водной среде гидролизуются с образованием концевых карбоксильных групп, обуславливающих нестабильность сополимера. Введение агента переноса цепи при сополимеризации снижает число концевых групп, приводящих к перегруппировке мономера ПВ(АВ)Эф, и способствует возникновению более термостойких гидридных концевых групп CF₂H. Карбонат аммония повышает стойкость ПФ(АВ)Эф к гидролизу в водной основной среде [43]. Предложен также метод стабилизации концевых групп в сополимере обработкой метиловым спиртом при 0—200 °С с образованием стабильных простых эфирных групп [18].

Перфторалкановые цепи, присоединенные к основному скелету полимерной цепи через гибкие кислородные связи, практически не ухудшают присущую ПТФЭ высокую термостойкость. Кислородные мосты в простом эфире сами по себе термически высокостабильны. Кроме того, содержание эфира в сополимере существенно меньше, чем содержание ГФП в сополимере с ТФЭ, что обуславливает более высокую температуру плавления 300—310 °С сополимера ТФЭ—ПФ(АВ)Эф, близкую к температуре плавления

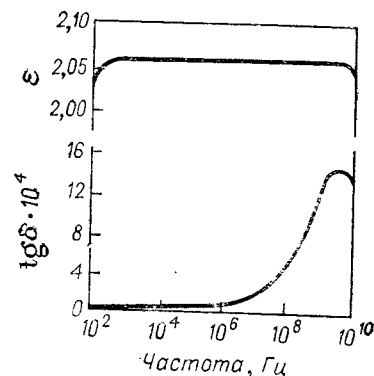


Рис. III.16. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ от частоты для сополимера ТФЭ—ПФ(АВ)Эф при 23 °С.

ПТФЭ, и температуру длительной эксплуатации 260 °С, как у ПТФЭ. Более длинная фторалкильная группа (вероятнее всего, пропильная), присоединенная к полимерной цепи через кислород, компенсирует меньшее содержание эфира в сополимере и обеспечивает способность перерабатываться обычными для термопластов методами.

Другие свойства сополимера ТФЭ — ПФ(АВ)Эф, такие, как механическая прочность, твердость, антиадгезионные свойства, коэффициент трения, химическая стойкость, растворимость, гигроскопичность, невоспламеняемость, а также диэлектрические свойства (см. табл. III.3, рис. III.16) очень близки к свойствам ПТФЭ. Стойкость к перегибам сополимера составляет 50 000—500 000 циклов [44].

Сополимер способен сохранять свойства при тепловом старении. Так, после прогрева сополимера в течение 2500 ч при 285 °С не обнаружено уменьшения σ_p . При 250 °С сополимер на 40% прочнее ПТФЭ и в 2 раза жестче, а прочность на изгиб почти такая же, как у ПТФЭ, и в 5 раз больше, чем у сополимера ТФЭ — ГФП. Сополимер сохраняет более высокие значения σ_p и $\sigma_{0.2}$, чем ПТФЭ и сополимер ТФЭ — ГФП, при γ -облучении на воздухе до дозы 0,03 МДж/кг (3 Мрад). При более высоких дозах механические свойства сополимера снижаются, приближаясь к свойствам облученного ПТФЭ, и при дозе 0,1 МДж/кг (10 Мрад) и выше — образцы разрушаются [42]. Механические свойства сополимера при повышенных температурах приведены ниже [44]:

Температура, °С	23	100	250
Разрушающее напряжение при растяжении			
МПа	28—32	24	11
кгс/см ²	280—320	240	110
Предел текучести при растяжении			
МПа	14—15	10	4
кгс/см ²	140—150	100	40
Относительное удлинение при разрыве, %	300	380	500
Модуль упругости при изгибе			
МПа	600—700	—	60
кгс/см ²	6000—7000	—	600

Известны две марки тефлона-РФА: ТЕ-9704 — для экструзии и литья под давлением (ПТР 10 г/10 мин), ТЕ-9705 — для экструзии и пресс-литья (ПТР 2 г/10 мин).

Применение сополимера ТФЭ — ПФ(АВ)Эф определяется в основном его достаточно высокими механическими свойствами при 250 °С, близкими к ПТФЭ, и способностью к переработке обычными для термопластов методами. Он может заменить ПТФЭ в тех случаях, когда требуются изделия сложной конфигурации и в особенности в условиях массового производства. Получение таких изделий из ПТФЭ связано с большими затратами труда на механическую обработку. Поскольку сополимер

ТФЭ — ПФ(АВ)Эф появился недавно, возможные пути его применения находятся еще на стадии изыскания. Он может значительно расширить области применения фторполимеров при решении новых технических проблем.

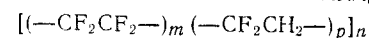
В настоящее время сополимер главным образом используется в химической промышленности, например для облицовки труб, фитингов и вентилях, мембран для вентилях, расходомеров, насосов, емкостей, колонн, скрубберов, воздуходувок, гидравлических установок.

Сополимер применяют в электротехнике для первичной изоляции проводов, например голых медных или покрытых оловом, никелем, серебром, а также для оболочек кабелей. Оболочки из сополимера можно наносить и на пластмассы, силиконовый каучук, оплетку из стекловолокна, на кабели, экранированные металлом, и на многожильные кабели.

Сополимер перерабатывается в пленку традиционными методами; пленка может применяться в тех областях, где требуется химическая стойкость и антиадгезионные свойства в сочетании с сопротивлением изгибу при высоких температурах. Гибкость сополимера и высокая стойкость к растрескиванию под напряжением делают его особенно пригодным для изготовления гибких труб, мембран, компенсационных соединений, термоусадочных трубок и др.

Сдерживающим фактором для широкого применения сополимера ТФЭ — ПФ(АВ)Эф пока является его высокая стоимость.

СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ВИНИЛИДЕНФТОРИДОМ



Сополимеры тетрафторэтилена с винилиденфторидом (ТФЭ — ВДФ) разного состава, полностью растворимые в ацетоне и нерастворимые в известных растворителях, получены в СССР в 1951—1953 гг. и выпускаются с 1954 г. под названием фторопласт-42. О выпуске сополимеров ТФЭ — ВДФ за рубежом сведений нет.

Получение

По патентным данным [45] сополимеры ТФЭ — ВДФ, содержащие 5—42% (мол.) ТФЭ и 95—58% (мол.) ВДФ, с различной растворимостью в ацетоне или метилэтилкетоне, получены сополимеризацией мономеров в газовой фазе в водной среде, содержащей окислительно-восстановительную систему (персульфат калия — бисульфит натрия — сульфат железа) и диспергатор 3,5,7,8-тетрахлорперфтороктановую кислоту, при 25 °С и давлении 2 МПа (20 кгс/см²). Отмечается высокая термостойкость сополимера и его способность становиться каучукоподобным при 100 °С.

Известен неэластомерный сополимер, содержащий 85—92% (масс.) ВДФ и 15—8% (масс.) ТФЭ [46]. Этот сополимер имеет высокую молекулярную массу, повышенную растворимость и улучшенные по сравнению с ПВДФ свойства, такие, как минимальная усадка в форме, высокое удлинение, ударопрочность, прозрачность. Получена также дисперсия сополимера ТФЭ—ВДФ с содержанием ТФЭ не более 5% (мол.) и размером частиц 0,05—20 мкм [46]. Описаны тройные сополимеры ТФЭ—ВДФ—ГФП с каучукоподобными свойствами [47], содержащие 3—35% (масс.) ТФЭ и 97—65% (масс.) ВДФ и ГФП, при массовом отношении ВДФ:ГФП от 2,33:1 до 0,667:1. Тройной сополимер получают сополимеризацией в водноэмульсионной среде в присутствии окислительно-восстановительной системы персульфат—бисульфит при 50—130°C и аутогенном давлении. Соплимер отличается повышенными термической и химической стойкостью и прочностью при растяжении по сравнению с эластомерным сополимером ВДФ—ГФП. Эластомерный тройной сополимер ТФЭ—ВДФ—гидропентафторпропилен (теклофлон-Т) также обладает повышенной тепло- и химической стойкостью [48]. Получен эластомерный тройной сополимер ТФЭ—ВДФ—ПФ(АВ)Эф, содержащий 3—30% (мол.) ТФЭ, 10—85% (мол.) ВДФ и 2—50% (мол.) ПФ(АВ)Эф [48].

Молекулярная масса и структура

Сополимер ТФЭ—ВДФ хорошо растворяется в обычных растворителях, и поэтому можно определить его молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение всеми общедоступными методами. Значение молекулярной массы и степень полидисперсности сополимера зависят от условий синтеза; ММР можно варьировать в широких пределах (рис. III.17) [11].

При исследовании молекулярной массы методами вискозиметрии и осмометрии образцов сополимера, полученных фракционным осаждением сополимера из системы растворитель (ацетон)—осадитель (изооктан), $\bar{M}_w = 6,71 \cdot 10^5$, $\bar{M}_n = 2,16 \cdot 10^5$. Отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,1$ указывает на наличие разветвлений в сополимере; по расчетам [49] на каждые 4 цепи $\bar{M}_n 1,62 \cdot 10^5$ приходится одно разветвление. Для сополимера такого же состава, фракционированного из системы ацетон—гексан с $\bar{M}_n \approx 10^5$, отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$, что указывает на отсутствие разветвлений в таком сополимере (данные Л. Н. Веселовской и авторов).

При фракционировании разных образцов сополимера дробным осаждением 2%-ного раствора сополимера в ацетоне гексаном при 25°C с последующим определением $\bar{M}_n$ фракций с помощью осмометрического метода и измерением характе-

ристической вязкости $[\eta]$, коэффициентов диффузии D и двойного лучепреломления тех же образцов обнаружено отклонение линейной зависимости $\lg[\eta]$ и $\lg D$ от $\lg \bar{M}_n$ для фракций сополимера с молекулярной массой выше $2 \cdot 10^5$ (рис. III.18) [50].

Зависимость $[\eta]$ от M для фракций сополимера с $\bar{M}_n \leq 2 \cdot 10^5$ выражается соотношениями: для растворов сополимера в ацетоне $[\eta] = 6,1 \cdot 10^{-5} M^{0,81}$ и в диметилсульфоксиде $[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-4} M^{0,7}$.

Коэффициенты диффузии D тех же фракций сополимера в диметилсульфоксиде при 25°C зависят от M следующим образом: $D = 0,21 \cdot 10^{-4} M^{-0,55}$. Для сополимера, не подчиняющегося прямолинейной зависимости $[\eta]$ и D от M , установлено наличие статистической разветвленности. Подсчитанное число центров ветвления m для фракций сополимера с $M = 8,2 \cdot 10^6$ равно 20 [50]*.

Первые сообщения о кристаллической структуре сополимеров ТФЭ—ВДФ появились в 1959 г. [51]. Считали, что кристаллы сополимера имеют ромбическую структуру элементарной ячейки, которая сохраняется постоянной в достаточно широком интервале составов сополимера [от 16 до 50% (мол) ТФЭ] и отличается от строения кристаллитов ПВДФ и ПТФЭ. При растяжении сополимера, содержащего 30% (мол.) ТФЭ, при температуре выше 100—110°C обнаружена гексагональная форма кристаллитов [8], сохраняющаяся после охлаждения ориентированных образцов до 20°C. Вероятно, элементарную ячейку образует комплекс, построенный из групп, принадлежащих двум соседним цепям ВДФ и ТФЭ. Существование в сополимере ТФЭ—ВДФ кристаллитов с чередованием звеньев ТФЭ и ВДФ, наряду с кристаллитами, образованными участками цепей ПВДФ в α -форме, подтверждено исследованиями ИК-спектров сополимера, содержащего 33% (мол.) ТФЭ [1].

Ниже приведены температура плавления $T_{пл}$ сополимеров, определенная dilatометрическим методом из температурной зависимости удельного объема, плотность ρ_{20} [52], степень

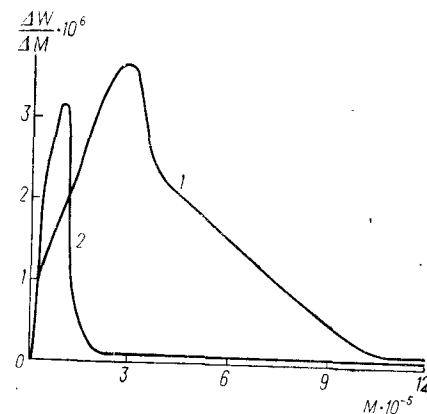


Рис. III.17. Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения фракций сополимеров ТФЭ—ВДФ:

1— $\bar{M}_n = 3 \cdot 10^5$; $[\eta] = 2,6$ дл/г; 2— $\bar{M}_n = 1,2 \cdot 10^5$; $[\eta] = 1,72$ дл/г.

* См. также Будтов В. П., Мадорская Л. Я., Отрадина Г. А. и др. Высокмолекуляр. соед., 1977, т. Б19, № 8, с. 567—571.

кристалличности x и температура стеклования T_g сополимеров разного состава:

Содержание ТФЭ, % (мол.)	50	35	20
x , %	65	44	40
ρ_{20} , г/см ³	1,98	1,91	1,86
$T_{пл}$, °C	205	161	145
T_g , °C	-28	-45	-50

При исследовании диэлектрических характеристик в диапазоне температур от -180 до 200°C и частот от 50 до 10^7 Гц [52] у сополимеров различного состава [50, 35 и 20% (мол.) ТФЭ] наблюдается два вида диэлектрической релаксации, а у сополимера с 50% (мол.) ТФЭ обнаружен при температуре

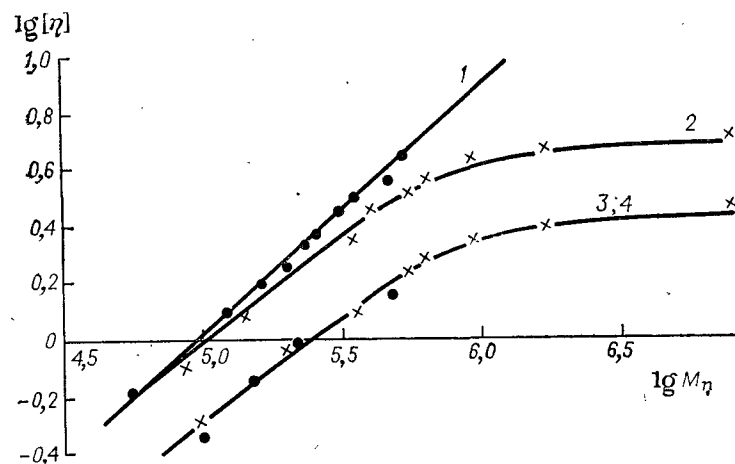


Рис. III. 18. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_n$ для фракций двух образцов сополимеров ТФЭ—ВДФ в растворе ацетона (1, 2) и диметилсульфоксида (3, 4). 1, 3 — $\bar{M}_n < 2 \cdot 10^5$; 2, 4 — $\bar{M}_n > 2 \cdot 10^5$.

от -180 до -100°C третий вид релаксационных потерь, уменьшающихся при понижении степени кристалличности. Энергия активации низкотемпературных потерь $12,6$ кДж/моль (3 ккал/моль) характерна для дипольно-радикальных потерь аморфных полимеров. Максимумы $\lg \delta$ в интервале температур от -50 до 50°C обусловлены тепловым движением макромолекул в аморфных областях сополимеров. Максимумы $\lg \delta$ и ϵ в диапазоне 100 — 200°C связаны с плавлением кристаллитов сополимеров. Перед плавлением кристаллитов сополимеров, а также ПВДФ, при низких частотах ϵ достигает значений 30 — 50 и резко уменьшается при плавлении, что может быть обусловлено ориентационными процессами в кристаллических областях сополимеров [52]. Ориентация образцов сополимера приводит к возрастанию удельного электрического сопротивле-

ния и к появлению анизотропии сопротивления. Оба эти эффекта тем больше, чем меньше молекулярная масса полимера [53].

Электронно-микроскопическим методом обнаружено, что сополимер с 33% (мол.) ТФЭ содержит глобулярные частицы молекулярных размеров $[10$ — 20 нм (100 — 200 Å)] аморфного строения и напоминающие молекулярные клубки в аморфных полимерах [51].

С помощью электронно-микроскопического, электронно-графического и рентгеновского методов показано, что тонкие ориентированные и отожженные в идентичных условиях пленки и блочные (прессованные) образцы сополимера ТФЭ—ВДФ с мольным отношением мономеров $1:2,5$ имеют сходную надмолекулярную структуру и характеризуются наличием четко выраженных ламелей, регулярно расположенных вдоль направления вытяжки. Вычислены размеры кристаллита — ламели, среднее расстояние между кристаллитами, средняя длина аморфных прослоек [54]. Аморфная прослойка в сополимере неоднородна, в ней присутствуют микрофибриллы, которые становятся основными элементами ориентированной надмолекулярной структуры при значительных степенях вытяжки. Толщина ламелей в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, больше, чем толщина аморфных прослоек [54].

Кристаллическая и надмолекулярная структуры сополимера могут существенно меняться под влиянием γ -облучения. При γ -облучении блочных образцов дозами от 0 до 10 МДж/кг (0 — 1000 Мрад) в вакууме происходит аморфизация сополимера (см. рис. III. 14) [36], сопровождающаяся понижением температуры его плавления и образованием шивок. Полная аморфизация сополимера наступает, по данным рентгеноструктурного анализа, при дозе 5 МДж/кг (500 Мрад), а по данным дифференциально-термического анализа — при дозе 2 МДж/кг (200 Мрад) [36]. Методом рентгеновской дифракции показано, что блочные образцы полностью аморфизуются при облучении дозами в интервале $1,0$ — $3,6$ МДж/кг (100 — 360 Мрад). В этом же интервале наиболее существенно снижается плотность блочных образцов. В то же время в порошке, облученном дозой 8 МДж/кг (800 Мрад), еще сохраняется незначительная доля кристалличности. При облучении в первую очередь происходят изменения в аморфных областях сополимера, и лишь при больших дозах начинаются изменения в самих кристаллитах.

Аморфизация и сшивание, происходящие в сополимере ТФЭ—ВДФ и ПВДФ под воздействием γ -лучей, влияют на диффузию газов (N_2 , O_2 , CO_2) и их растворимость в этих полимерах. В результате сшивания молекулярных цепей повышается температура стеклования сополимера до 50 — 60°C при мощности дозы излучения 8 МДж/кг (800 Мрад) [55].

С возрастанием дозы излучения ухудшается растворимость сополимера, особенно при облучении на воздухе (табл. III. 4) [36, 56].

ТАБЛИЦА III, 4

Влияние γ -облучения на свойства сополимера ТФЭ — ВДФ с 30% (мол.) ТФЭ

Среда	Доза излучения		Количество гель-фракции, %	Отношение числа разрывов полимерной цепи к числу сшитых звеньев
	МДж/кг	Мрад		
Вакуум (1,33 мПа)	0,1	10	80	0,15
	1,0	100	95—98	0,15
Воздух	0,1	10	35	0,82
	1,0	100	52—56	0,82

При облучении в вакууме процесс сшивания значительно преобладает над процессом деструкции, при этом увеличение содержания метиленовых звеньев в сополимере приводит к увеличению плотности сшивания. При облучении на воздухе происходит в основном деструкция сополимера. На термомеханических кривых образцов сополимера, облученных в вакууме, выше температуры плавления появляется плато высокоэластичности. Разрушающее напряжение при растяжении в интервале температур 20—250°C у облученных в вакууме сополимеров, содержащих 20—50% (мол.) ТФЭ, выше, чем у необлученных (например, в 5—8 раз при 150°C), и имеет максимальное значение при дозе излучения 0,25—0,50 МДж/кг (25—50 Мрад). Относительное удлинение при разрыве достигает максимального значения при 150°C после облучения дозами 0,05—0,1 МДж/кг (5—10 Мрад) [56].

В процессе облучения претерпевает значительные изменения и надмолекулярная структура сополимера ТФЭ — ВДФ [57]. При γ -облучении дозой 0,5 МДж/кг (50 Мрад) при 25°C наблюдаются сферолитоподобные образования фибриллярного строения, которые с увеличением дозы разрушаются до отдельных фибрилл. При 150°C и дозах облучения 2 МДж/кг (200 Мрад) происходит фазовый переход кристаллической решетки от ромбической к моноклинной с одновременным увеличением ее дефектности и усложняется надмолекулярная организация с образованием сферолитов с ярко выраженным фибриллярным строением с четкими и правильными границами раздела [57].

При облучении на воздухе дозами до 0,3 МДж/кг (30 Мрад) резко снижаются низко- и высокотемпературные максимумы тангенса угла диэлектрических потерь вследствие радиационной деструкции сополимера. При дальнейшем облучении $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ мало меняется, по-видимому, вследствие увеличения аморфной фазы. Облучение в вакууме приводит к структурированию сополимера и смещению $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ в высокотемпературной области в сторону более высоких температур [58].

Изучение молекулярной структуры сополимера ТФЭ — ВДФ методом ЯМР показало, что как и у ПВДФ, у сополимера при-

соединение звеньев $\text{CF}_2\text{—CH}_2$ происходит по типу «голова к хвосту», и только 5—10% звеньев присоединяется anomalно по типу «голова к голове», «хвост к хвосту» [2].

Свойства

Сополимеры ТФЭ — ВДФ обладают комплексом ценных свойств: высокой механической прочностью (см. рис. III.5), растворимостью в избранных растворителях в сочетании с высокой химической стойкостью к высококонцентрированным кислотам, щелочам и сильным окислителям, высокой стойкостью к атмосферным воздействиям, радиационной стойкостью, низким коэффициентом трения.

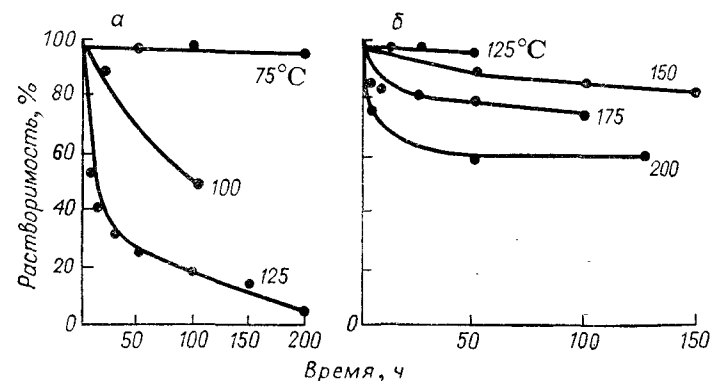


Рис. III.19. Зависимость растворимости в ацетоне сополимеров ТФЭ—ВДФ с содержанием 20 (а) и 35% (мол.) ТФЭ от продолжительности прогрева порошка на воздухе при различных температурах.

Растворимость определена по содержанию гель-фракции при 20°C.

Термостойкость. Сополимеры ТФЭ — ВДФ устойчивы к высоким температурам даже при большом содержании в них ВДФ. Температура разложения сополимеров намного выше их температуры плавления (см. рис. III.2). Потери массы при прогреве образцов сополимеров в диапазоне температур 225—360°C тем меньше, чем выше содержание в них ТФЭ.

При повышенных температурах сополимеры ТФЭ — ВДФ способны сшиваться (рис. III.19). Наиболее склонны к термическому сшиванию сополимеры с большим содержанием ВДФ. При увеличении содержания ТФЭ в сополимере сшивание происходит при более высоких температурах. В пределах одного состава способность к сшиванию повышается с возрастанием молекулярной массы и разветвленности. В вакууме процессы сшивания более интенсивны, чем при прогреве на воздухе.

Химическая стойкость. Сополимеры ТФЭ — ВДФ с 20—35% (мол.) ТФЭ полностью растворимы при комнатной температуре в ацетоне, метилэтилкетоне, значительно набухают в сложных эфирах (этилацетате, амилацетате и др.).

В диметилформамиде растворяются сополимеры, содержащие 0—40% (мол.) ТФЭ. Соплимеры с содержанием ТФЭ 50% (мол.) и более нерастворимы ни в одном известном растворителе (см. рис. III.4). Механические свойства (σ_p и $\epsilon_{отн}$) сополимеров разного состава не изменяются после пребывания образцов в течение 2 мес при 20°C в 98%-ной HNO_3 , «царской водке», 45%-ной NaOH, этиловом спирте, ксилоле, диэтиловом эфире, CCl_4 и после прогрева в течение 3 ч в 98%-ной HNO_3 при 78°C и в 45%-ной NaOH при 100°C, образцы незначительно набухают в HNO_3 (см. рис. III.3) и теряют массу в NaOH (0,02%). По диффузионной проницаемости пленки сополимера ТФЭ—ВДФ уступают ПТФХЭ и его сополимерам. Коэффициент влагонепроницаемости пленки сополимера составляет $6 \cdot 10^{-15}$ — $8 \cdot 10^{-15}$ кг/(с·м·Па) [$3 \cdot 10^{-9}$ — $4 \cdot 10^{-9}$ г/(ч·см·мм рт. ст.)].

Диэлектрические свойства. Соплимеры всех исследованных составов отличаются невысоким удельным объемным сопротивлением, снижающимся с повышением температуры, высокими значениями диэлектрической проницаемости и довольно большими значениями тангенса угла диэлектрических потерь. Диэлектрические свойства зависят от температуры и частоты тока. Таким образом, использование сополимеров в качестве диэлектриков ограничено.

Механические свойства. Механическая прочность сополимеров, особенно разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве, достаточно высоки в диапазоне температур от —50 до 100°C. Модуль упругости при изгибе при низкой температуре зависит от состава сополимера (табл. III.5). Механические свойства относительно мало зависят от способа охлаждения расплавленных образцов и от условий отжига, особенно для сополимеров с меньшим содержанием ТФЭ (табл. III.6, III.7).

Соплимеры ТФЭ—ВДФ отличаются высокой стойкостью к световому старению. Длительная (200 ч) экспозиция под лампой ПРК-4 не вызывает появления карбонильных и других групп и двойных связей в ИК-спектре сополимера [64].

ТАБЛИЦА III.5
Влияние температуры на модуль упругости при изгибе сополимеров ТФЭ—ВДФ

Содержание ТФЭ, % (мол.)	Модуль упругости, МПа (кгс/см ²)					
	60 °C	20 °C	0 °C	—60 °C	—140 °C	—196 °C
50	200 (2 000)	510 (5 100)	670 (6 700)	1 180 (11 800)	1 520 (15 200)	2 700 (27 000)
35	210 (2 100)	405 (4 050)	660 (6 600)	2 000 (20 000)	3 000 (30 000)	3 800 (38 000)
20	140 (1 400)	425 (4 250)	670 (6 700)	2 800 (28 000)	5 000 (50 000)	5 800 (58 000)

ТАБЛИЦА III.6
Влияние способа охлаждения на механические свойства пресованных образцов сополимера ТФЭ—ВДФ

Содержание ТФЭ, % (мол.)	Температура прессования, °C	Закалка в воде		Медленное охлаждение	
		σ_p , МПа (кгс/см ²)	$\epsilon_{отн}$, %	σ_p , МПа (кгс/см ²)	$\epsilon_{отн}$, %
50	245	37 (374)	351	42,6 (426)	198
35	220	44,3 (443)	491	47,6 (476)	361
20	200	46,3 (463)	460	51,5 (515)	467

ТАБЛИЦА III.7
Влияние условий отжига на механические свойства сополимера ТФЭ—ВДФ

Содержание ТФЭ, % (мол.)	Температура отжига, °C	Продолжительность отжига, ч	σ_p , МПа (кгс/см ²)	$\epsilon_{отн}$, %
50	—	—	35,8 (358)	369
	150	200	34,3 (343)	326
	175	200	34,4 (344)	351
35	—	—	35,6 (356)	437
	125	200	47,1 (471)	508
	150	200	43,2 (432)	453
20	—	—	43,6 (436)	426
	125	200	51,0 (510)	459
	150	200	40,0 (400)	410

Применение

В СССР выпускают несколько марок фторопласта-42 в виде порошка или гранул в зависимости от методов переработки и назначения:

фторопласт-42В — для получения пленок и волокна из растворов, конструкционных изделий формованием из расплава;

фторопласт-42Л — для получения лаков и на их основе покрытий и лакотканей;

фторопласт-42ЛД — для футерования вентиля и получения изделий литьем под давлением;

фторопласт-42П — для получения конструкционных изделий методами прессования и литья под давлением;

фторопласт-42А — для получения особо прочных ориентированных пленок из растворов (выпускают в опытных условиях);

фторопласт-42Б — нерастворимый сополимер для получения изделий экструзией, литьем под давлением, прессованием (выпускают в опытных условиях).

Сополимер ТФЭ—ВДФ применяют главным образом в химической промышленности в виде прокладок, манжет, труб, деталей насосов, втулок, футерованной арматуры, клапанов, сильфонов и других изделий с многолетним сроком службы.

В текстильной промышленности успешно используют детали для прядильных агрегатов: дренажные и авиважные трубки, фильеродержатели и фильерные гайки, накидные гайки, стаканы и др. Эти детали работают в среде серной кислоты (14 г/л), сульфата цинка (10 г/л), сульфата натрия (45 г/л) при 97°C. В течение 10 лет эксплуатируют без замены пластификационные каналы из сополимера ТФЭ—ВДФ в прядильных агрегатах, предназначенных для получения вязкого корда.

Запорные диафрагмовые чугунные вентили с условным проходом от 6 до 100 мм и регулирующие клапаны, футерованные фторопластом-42, применяют на трубопроводах при условном давлении среды до 1,6 МПа (16 кгс/см²) в таких агрессивных средах, как азотная, серная, соляная, плавиковая, фосфорная и другие кислоты любой концентрации, перекись водорода, хлор, бром. Из сополимера изготовляют рабочие колеса в центробежных насосах производительностью 24 м³/ч при напоре 20 м вод. ст. для перекачки серной и азотной кислот.

Нить фторлон, получаемую из сополимера ТФЭ—ВДФ, и ткань из нее применяют в производстве специальной одежды, сальниковых набивок, прокладок, тканей для фильтрации агрессивных жидкостей и газов. По прочности 1000—1300 МПа (100—130 кгс/мм²) при удлинении 8—10% волокно фторлон превышает большинство известных типов химических волокон, оно не горит и не впитывает воду [59].

Ткань фторлон, пропитанную раствором фторопласта-42Л в смеси органических растворителей, выпускают под названием фторлоновая лакоткань ФЛТ-42. Ее используют для изготовления рукавов для транспортирования агрессивных жидкостей, надувных конструкций, эластичных емкостей, диафрагм, для радиационной защиты приборов в радиоэлектронике и др. Стеклоткань, пропитанная лаком на основе фторопласта-42Л (стеклоткань СТФ-42), обладает электро- и теплоизоляционными свойствами.

Сополимер в виде пленки, толщиной 40—1500 мкм, применяют в качестве прокладок, стойких к минеральному маслу и дизельному топливу. Разрушающее напряжение при растяжении пленки 35—50 МПа (350—500 кгс/см²), относительное удлинение при разрыве 400%; σ_r ориентированной пленки 500—1300 МПа (50—130 кгс/мм²) [64].

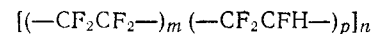
Низкий коэффициент трения позволяет использовать сополимер в качестве антифрикционного материала, но при температуре значительно более низкой, чем для ПТФЭ.

Защитные лакокрасочные покрытия из фторопласта-42Л применяют в качестве внутренних поверхностей арматуры, работающей в условиях особо чистых производств, для защиты металлов от влаги, коррозии, в том числе в тропических условиях, в условиях низких температур, УФ-облучения и др. [60].

Для повышения адгезионной способности сополимера его совмещают с эпоксидными смолами в виде растворов [61].

Основные свойства его при этом не ухудшаются. Лаковые составы и термореактивные пленки, полученные из такой фторопласто-эпоксидной композиции, могут использоваться для нанесения покрытий при 20—150°C с целью защиты изделий от воздействия воды, агрессивных сред, солнечной радиации и для других назначений [61].

СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ



В СССР сополимер тетрафторэтилена с трифторэтиленом (ТФЭ—ТрФЭ) выпускают под названием фторопласт-4Н (Ф-4Н) в опытных условиях с 1959 г. О выпуске сополимера за рубежом сведений нет.

ТФЭ и ТрФЭ можно сополимеризовать всеми методами радикальной сополимеризации, описанными для фторолефинов, с получением сополимеров с различным содержанием сомономеров. Сополимеры, содержащие 50% (мол.) и более ТФЭ, нерастворимы в известных растворителях (см. рис. III.4), имеют высокую температуру плавления (265°C и выше) (см. рис. III.2), но недостаточно высокую термостойкость. При содержании в сополимере более 65% (мол.) ТрФЭ сополимер растворим в кетонах при комнатной температуре (см. рис. III.4), поэтому он может перерабатываться из растворов при невысокой температуре. Термостойкость сополимера ТФЭ—ТрФЭ определяется главным образом наличием лабильных СНF-групп. Потеря массы тем выше, чем больше в нем содержится таких групп. При прогреве порошка сополимера на воздухе при 200°C наблюдается структурирование сополимера. Прогрев на воздухе при более высокой температуре (240 и 290°C) вызывает термоокислительную деструкцию сополимера с разрывом связи С—С и получением белых хрупких низкомолекулярных продуктов типа парафинов. Данные по изменению молекулярной массы M_n и характеристической вязкости $[\eta]$ после прогрева порошка сополимера при разных температурах приведены ниже (в сравнении с сополимером ТФЭ—ВДФ):

Температура нагрева, °C	—	200	240	240	240	290	275	290
Продолжительность нагрева, ч	—	100	10	75	75*	3*	5	3
Среднечисленная молекулярная масса ** сополимера, $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$								
ТФЭ—ТрФЭ	150	300	—	16	220	185	10	20
ТФЭ—ВДФ	165	225	235	—	—	—	—	230
Характеристическая вязкость *** сополимера ТФЭ—ТрФЭ, дл/г	2,6	5,8	—	—	2,7	3,5	0,45	0,7

* Прогрев сополимера в запаянной ампуле.

** Молекулярная масса определена осмометрическим методом в растворе ацетона (данные Л. Н. Веселовской).

*** Характеристическая вязкость исходного образца сополимера ТФЭ—ВДФ 2,6 дл/г.

При ограниченном содержании воздуха (запаянная ампула) деструкция не наблюдается даже при 290°C. В ИК-спектрах деструктированного сополимера обнаружены полосы поглощения, соответствующие карбонильным группам.

Ниже приведены потери массы при нагревании пленок (50 мкм) на основе сополимера ТФЭ — ТрФЭ [62]:

Температура, °C	200	250	300	300
Продолжительность нагревания, ч	2000	2000	250	500
Потеря массы, %	1,3	7	25	100

Механическая прочность практически сохраняется постоянной для сополимеров различного состава (см. рис. III.5), но зависит от молекулярной массы, температуры и продолжительности прогрева образцов (табл. III.8).

ТАБЛИЦА III. 8

Влияние продолжительности нагревания при 200°C на механические свойства сополимера ТФЭ — ТрФЭ разной молекулярной массы

Показатели	Продолжительность нагревания, ч				
	0	50	100	210	300
$\bar{M}_n = 2,5 \cdot 10^5$					
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа (кгс/см ²)	26,8 (268)	31,3 (313)	28,6 (286)	26,0 (260)	30,1 (301)
Относительное удлинение при разрыве, %	330	450	420	410	493
$\bar{M}_n = 10^5$					
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа (кгс/см ²)	11,9 (119)	9,9 (99)	9,7 (97)	8,4 (84)	8,3
Относительное удлинение при разрыве, %	560	713	503	85	83

Особенно примечательны низкотемпературные свойства пленок, полученных из растворов сополимера. Пленки сохраняют эластичность при —150°C и не становятся хрупкими в жидком воздухе и водороде [11]. Температура хрупкости пленок сополимера ниже —150°C. Разрушающее напряжение при растяжении пленки толщиной 40 мкм при —150°C составляет 124 МПа (1240 кгс/см²), а пленки толщиной 120 мкм при —100°C 95 МПа (950 кгс/см²), для этих же пленок и при тех же температурах относительное удлинение при разрыве равно 30 и 265% соответственно*. При температуре жидкого водорода σ_p

* Данные А. С. Баркова.

пленки составляют 170—190 МПа (1700—1900 кгс/см²) при $\epsilon_{отн}$ 3%.

Химическая стойкость сополимера при комнатной и повышенной температурах высока. Соплимер стоек к высококонцентрированным кислотам, щелочам, сильным окислителям и ко многим органическим растворителям, за исключением кетон и сложных эфиров. После нагревания сополимера в 98%-ной HNO₃ в течение 3 ч при 78°C и в 45%-ной NaOH при 100°C σ_p и $\epsilon_{отн}$ не изменяются, набухание в 98%-ной HNO₃ невелико (см. рис. III.3).

Диэлектрические свойства сополимера ТФЭ — ТрФЭ характеризуются высокими значениями диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, которые зависят от температуры и частоты. Для сополимера с небольшим содержанием ТрФЭ наблюдаются области максимумов тангенса угла диэлектрических потерь и ступенчатое изменение диэлектрической проницаемости вблизи температур перехода из одной кристаллической модификации в другую [24, с. 224]. Зависимость значений tg δ , ϵ и плотности ρ_{20} от содержания в сополимере ТрФЭ приведены ниже [63]:

Содержание ТрФЭ в сополимере, % (мол.)	9	18	25
tg δ при 10 ⁶ Гц	0,004	0,015	0,034
ϵ при 10 ³ Гц	2,45	3,30	3,85
ρ_{20} , г/см ³	2,183	2,165	2,135

Обобщенные свойства растворимого сополимера ТФЭ — ТрФЭ (фторопласта-4НА) приведены в табл. III.3.

В СССР растворимый сополимер выпускают в виде порошка. Он предназначен для получения из растворов пленок, нитей и лакокрасок, применяемых в химической промышленности [64].

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаревич Н. И. Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 8, с. 1428—1433.
2. Максимов В. Л., Зотиков Э. Г. Высокомол. соед., 1969, т. 11, № 11, с. 818—821; Ловчиков В. А., Сасс В. П., Коншин А. И. и др. Там же, 1975, т. Б17, № 8, с. 622—626.
3. Кабанкин А. С., Балабанова С. А., Маркевич А. М. Высокомол. соед., 1970, т. А12, № 2, с. 267—272.
4. Barney A. L., Keller W. I. J. Polym. Sci., 1970, A1, v. 8, № 5, p. 1091—1098; Brown D. W., Wall L. A. J. Polym. Sci., 1968, A1, v. 6, p. 1367; "Vinyls and Polymers", 1973, v. 13, № 2, p. 11—21.
5. Sianesi D., Caporiccio G. J. Polym. Sci., 1968, A1, v. 6, p. 335—352; Ragazzini M., Modena M., Carcano D. Chim. e. Ind., 1973, v. 55, № 3, p. 265—269.
6. Lee J. e. a. U. S. Clearinghouse Fed. Sci., Techn. Inform. AD—825150, 71 p.; C. A., 1969, v. 70, p. 88399; Kojima G., Tabata V. J. Macromol. Sci. (Chim.), 1972, v. A6, № 3, p. 417—438; Tabata I., Ichigure K., Oshima K. Macromol. Chem., 1965, v. 85, p. 95.
7. Гартутина Л. И. ЖАХ, 1959, т. 14, № 4, с. 504—505.
8. Гальперин Е. Л. Высокомол. соед., 1975, т. Б17, № 11, с. 803—807.
9. Гальперин Е. Л., Цванкин Д. Я. Высокомол. соед., 1976, т. А18, № 12, с. 2691—2699.

10. Малкевич С. Г., Тарутина Л. И., Черешкевич Л. В. Пласт. массы, 1960, № 6, с. 5—7; Ж. прикл. спектр., 1968, т. 9, № 3, с. 404—406.
11. Малкевич С. Г., Черешкевич Л. В., Наумова З. К. и др. Пласт. массы, 1970, № 5, с. 13—17; Черешкевич Л. В., Чегодаев Д. Д., Наумова З. К. и др. Там же, 1967, № 11, с. 28—30.
12. Бобылева А. В., Берлянт С. М., Клишипонт Э. Р. Высокомогл. соед., 1975, т. А17, № 5, с. 989—992; № 10, с. 2139—2143; Бобылева А. В., Берлянт С. М., Миличук В. К. и др. Там же, 1971, т. Б13, № 3, с. 185.
13. Абрамова И. М., Казарян Л. Г., Большакова Н. И. и др. Высокомогл. соед., 1975, т. А17, № 10, с. 2338—2341; Большакова Н. И., Тихомирова Н. С., Серенков В. И. и др. Там же, 1974, т. А16, с. 1913.
14. Пат. США 2549935, 1951; 2598283, 1952.
15. Пат. США 2938889, 1960; 3062793, 1962.
16. Пат. США 2946763, 1960; англ. пат. 578822.
17. Пат. США 3132124, 1964.
18. Пат. США 3085083, 3674758, 1972.
19. Англ. пат. 840080, 1960; 1316222, 1973.
20. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 13. New York — London. 1970. 843 p.
21. Англ. пат. 999557; пат. ФРГ 2600915, 1971.
22. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ. Под ред. С. Р. Рафикова. М., «Мир», 1967, 328 с.
23. Hawker R. H. Rubb. a. Plast. Weekly, oct. 1962, p. 623—635.
24. Электрические свойства полимеров. Под ред. Б. И. Сажина. Л., «Химия», 1970. 376 с.; Эйдельмант М. П., Романовская О. С., Шуенинова Н. В. и др. В кн.: Новое в переработке и применении фторопластов и пентапласта. Л., ОНПО «Пластполимер», 1976, с. 39—46.
25. Коханова Е. А., Мартынов М. А., Фадеева А. В. и др. Пласт. массы, 1972, № 4, с. 57—59; Мацюк Л. Н., Вишневская Н. В., Котовицкова О. А. Там же, 1970, № 6, с. 74—75.
26. Lowell R. T. Mater. Eng., 1972, v. 75, № 1, p. 26—27; Кнелъц К. Ф., Зимин Ю. Б., Абрамов В. В. и др. Пласт. массы, 1976, № 6, с. 38—40; Киселев М. Р., Ряшенцева Т. К., Блинов В. Ф. и др. Там же, 1976, № 8, с. 36—38.
27. Поздняков В. М., Дорутина Т. С., Жук В. А. и др. Хим. волокна, 1977, № 2, с. 65—66; авт. свид. СССР 518984, 1974.
28. Пат. США 2468664; англ. пат. 609536, 610879, 594249.
29. Япон. пат. 22586, 1964; РЖХ, 1967, 24С339П.
30. Набережных Р. А., Сорокин А. Д., Волкова Е. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 232; япон. пат. 22691, 1972.
31. Франц. пат. 1493391, 1967; англ. пат. 1353535, 1974.
32. Кояма Р., Сатокава Т. Юки госай кагаку кекайси. J. Syntesis Organic Chemistry, Japan, 1973, v. 31, № 6, p. 518—531; япон. пат. 23671, 1972; франц. пат. 2030642, 1970, 2144852, 1973.
33. Пат. США 3445434, 1969.
34. Гальперин Е. Л. Высокомогл. соед., 1974, т. А16, № 6, с. 1265—1273.
35. Modena M., Carbuglio C., Ragazzini M. J. Polym. Sci., 1972, B, v. 10, № 2, p. 153—156; англ. пат. 1166020, 1969.
36. Берлянт С. М., Гавловский А. А., Карпов В. Л. Высокомогл. соед., 1973, т. Б15, № 2, с. 120—124, Пласт. массы, 1972, № 2, с. 6—7.
37. Большакова Н. И., Тихомирова Н. С., Серенков В. И. и др. Пласт. массы, 1973, № 11, с. 15—16.
38. Проспект фирмы Du Pont (USA). "Tefzel", 1970.
39. Europlast, 1973, v. 46, № 6, p. 166; Mod. Plast., 1973, v. 50, № 6, p. 44.
40. Бугоркова Н. А., Чегодаев Д. Д., Черешкевич Л. В. и др. Пласт. массы, 1972, № 2, с. 56—59.
41. Japan Chem. Fibres Mon., 1975, v. 28, № 9, p. 39—46.
42. Barney A. L. Chem. Process., 1970, v. 16, № 2, p. 40—43; Barney A. L. e. a. Polymer Preprints Am. Chem. Soc., 1972, v. 13, № 1, p. 490—493; Calb G. H. e. a. Applied Polymer Symposia, 1973, № 22, p. 127—142.
43. Франц. пат. 2066540, 1971; пат. США 3635926, 1972.
44. Ивасита А. Кобунсикако, 1974, № 2, с. 31—38; McCane D. Y. Plast. Technol., 1973, v. 19, № 10, p. 18, 43, 45.
45. Англ. пат. 827308, 1960.
46. Франц. пат. 1480062, 1967; канад. пат. 698012, 1964.
47. Пат. США 2968649, 1961; 3080336, 1963; франц. пат. 1365581.
48. Austral. Chem. Eng., 1967, v. 8, № 11, p. 11—12; франц. пат. 1330387, 1963.
49. Гильман И. С., Лебедушкина С. В. Хим. волокна, 1963, № 6, с. 28.
50. Веселовская Л. Н., Малкевич С. Г., Будтов В. П. и др. Доклад на Всесоюзном совещании по разветвленности макромолекул. Л., ОНПО «Пластполимер», 1973.
51. Лещенко С. С., Карпов В. Л., Каргин В. А. Высокомогл. соед., 1959, т. 1, № 10, с. 1538—1546; Каргин В. А., Корецкая Т. А. Там же, 1959, т. 1, № 11, с. 1721—1723; Селихова В. И., Маркова Г. С., Каргин В. А. Там же, 1959, т. 1, № 8, с. 1214—1226.
52. Кабин С. П., Малкевич С. Г., Михайлов Г. П. и др. Высокомогл. соед., 1961, т. 3, № 4, с. 618—623.
53. Сажин Б. И., Эйдельмант М. П. Высокомогл. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 427—430; Сажин Б. И., Эйдельмант М. П., Мартынов М. А. и др. Пласт. массы, 1969, № 3, с. 47—49.
54. Гальперин Е. Л., Шетнев Ю. Ф., Верцнер В. Н. Высокомогл. соед., 1973, т. Б15, № 1, с. 38—40; Гальперин Е. Л., Космынин Б. П., Миндрул В. Ф. Там же, № 2, с. 131—134; Гальперин Е. Л., Миндрул В. Ф. «Кристаллография», 1971, т. 16, с. 999.
55. Савин А. Г., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. Пласт. массы, 1972, № 2, с. 3—5.
56. Берлянт С. М., Гавловский А. А. Пласт. массы, 1973, № 8, с. 9—11.
57. Абрамова И. М., Бурлак Л. Ф., Казарян Л. Г. и др. Пласт. массы, 1971, № 12, с. 34—37.
58. Матвеев В. К., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. Пласт. массы, 1971, № 11, с. 42—44.
59. Зазулина З. А., Марцинковская Р. Н., Роговин З. А. Текстильная пром., 1957, № 5, с. 6—7; Роговин З. А., Зазулина З. А. Известия вузов. Химия и хим. технол., 1958, № 1, с. 137—146.
60. Бугоркова Н. А., Чегодаев Д. Д., Черешкевич Л. В. Пласт. массы, 1970, № 5, с. 65—67; Финкельштейн М. М., Елесина Г. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 2, с. 33.
61. Тризно В. Л., Бляхман Е. М., Бенина И. Н. и др. Пласт. массы, 1974, № 8, с. 35—36.
62. Бугомо Л. А., Бугоркова Н. А., Дунаевская Ц. С. и др. Пласт. массы, 1974, № 5, с. 74—75.
63. Сажин Б. И., Малкевич С. Г., Черешкевич Л. В. и др. Пласт. массы, 1961, № 11, с. 3—5.
64. Фторуглеродные пластики. Каталог-справочник. Черкассы, отд. НИИТЭ-ХИМ, 1974. 82 с.; Справочник по пластическим массам. Т. 1. Изд. 2-е. Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. М., «Химия», 1975. 447 с.
65. Фторполимеры. Под ред. Л. А. Уолла. Пер. с англ. Под ред. И. Л. Кнулянца и В. А. Пономаренко. М., «Мир», 1975. 448 с.

СОПОЛИМЕРЫ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА

Трифторхлорэтилен (ТФХЭ) сополимеризуется с фтор- и хлорзамещенными этилена, незамещенным этиленом, α -олефинами, стиролом, простыми и сложными эфирами и рядом других мономеров. Константы сополимеризации ТФХЭ с различными мономерами приведены в табл. IV.1.

При сополимеризации ТФХЭ с фторзамещенными этилена резкого различия в относительных активностях мономеров не наблюдается (рис. IV.1). В преобладающих случаях несколько более реакционноспособен ТФХЭ. Реакционноспособность фторзамещенных этилена по отношению к радикалу ТФХЭ увеличивается с уменьшением содержания в мономере фтора и является максимальной для незамещенного этилена. Вступая в реакции сополимеризации со всеми фторзамещенными этилена, ТФХЭ в обычных условиях практически не сополимеризуется с ГФП, что в некоторой степени обусловлено влиянием стерического фактора: большими объемами атомов хлора в ТФХЭ и трифторметильной группы в ГФП.

Существенное влияние оказывает и небольшое различие в полярности ТФХЭ и ГФП: величины e у обоих мономеров имеют одинаковый знак, равны 1,48 и 1,8 соответственно. Однако в работе [10] сообщалось о получении сополимеров ТФХЭ и ГФП мольных составов 10:1 и 3:1 в специфических условиях инициирования сополимеризации большой дозой γ -излучения [0,52 МДж/кг (52,5 Мрад)].

Значения произведения констант при сополимеризации ТФХЭ с фторзамещенными этилена равны или близки к 1, что указывает на статистический характер распределения мономерных звеньев в цепи сополимера. Из близких к нулю значений обеих констант при сополимеризации ТФХЭ с этиленом и α -олефинами следует, что в данных случаях образуются сополимеры с регулярным чередованием мономерных звеньев. Чередующиеся сополимеры образуются и при сополимеризации ТФХЭ с простыми виниловыми эфирами, трифторнитрозометаном. В настоящее время нет теории, которая бы достаточно убедительно

ТАБЛИЦА IV.1
Константы сополимеризации ТФХЭ (r_1) с различными мономерами (r_2)

Мономер	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Условия сополимеризации		температура, °C	Литература
				иницирующая система	среда		
Тетрафторэтилен	1	1	1	γ -лучи Перекиси	В массе	0 ÷ -78	1
Трифторэтилен	1	1	1	Перекиси	Водносуспес- зная	60	1
Винилденфторид	1,11	0,80	0,888	Персульфат калия	То же	40—60	*, с. 206
Винилфторид	0,52	0,17	0,884	$B(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3-\text{O}_2$	»	35—50	
Этилен	0,06	0,18	0,11	$B(\text{C}_2\text{H}_5)_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}-\text{O}_2$	Этилацетат	30	
	0,009 ± 0,001	0,173 ± 0,001	0,001		Дихлортетра- фторэтан	0	2, 3
Пропилен	0,017	0,03	0,0005	То же	—	0	4
Изобутилен	0,004	0,038	0,0002	»	—	0	5
Этилвиниловый эфир	0,008 ± 0,004	0	0	γ -лучи	—	20	6
Трифторнитрозометан	0	0	0	Отсутствует	В массе	-45 ÷ 20	7
Винилхлорид	0,01	2,53	0,025	Перекись бензоила	Водносуспес- зная	60	8
Винилденхлорид	0,02	17,14	0,343	»	То же	60	8
Акрилонитрил	0,017	52	0,884	Перекиси или γ -лучи	»	60	8
Стирол	0,001	7,0	0,007	Перекиси	—	60	9
Винилацетат	0,01	0,6	0,006	»	—	60	9
Метилметакрилат	0,005	75	0,375	»	—	60	9
Бис(триметилсилоксил)винилметилсилан	0,05	0,20	0,01	»	—	60	8

* Данные авторов.

объясняла способность мономеров к образованию чередующихся сополимеров. Предположительно повышение способности к чередованию объясняют большим различием в полярности сомономеров [7, 11]. Олефины и этилвиниловый эфир содержат электронодонорные группы, в то время как в ТФХЭ много электроноакцепторных замещенных групп. Величины e у этих пар мономеров значительно отличаются одна от другой и имеют противоположный знак, что видно из нижеприведенных данных:

	Q	e
Трифторхлорэтилен	0,020	1,48
Этилен	0,015	-0,20
Пропилен	0,002	-0,73
Изобутилен	0,033	-0,96
Этилвиниловый эфир	0,032	-1,17

При сополимеризации ТФХЭ с другими исследованными нефторированными мономерами (винилхлоридом, стиролом, ви-

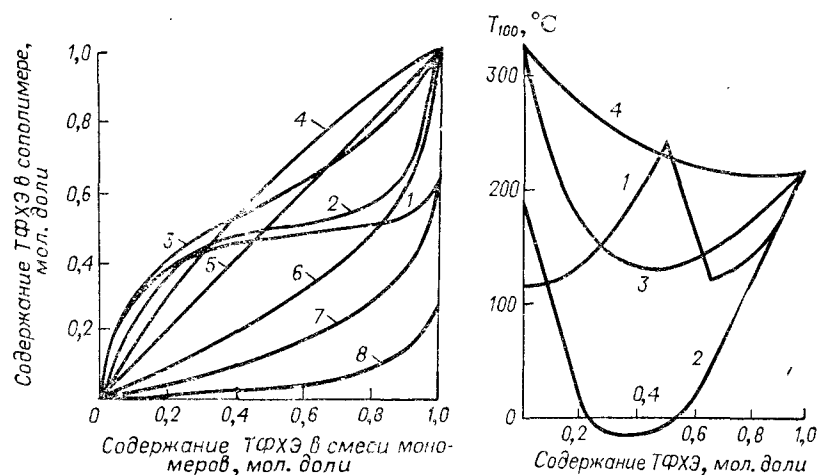


Рис. IV.1. Зависимость состава сополимеров ТФХЭ от содержания ТФХЭ в смесях с различными сомономерами:

1—этилен; 2—винилфторид; 3—винилиденфторид; 4—трифторэтилен; 5—тетрафторэтилен; 6—винилиденхлорид; 7—стирол; 8—метилметакрилат.

Рис. IV.2. Зависимость температур плавления сополимеров ТФХЭ с различными сомономерами от состава сополимеров:

1—ТФХЭ—Э; 2—ТФХЭ—ВДФ; 3—ТФХЭ—ТрФЭ; 4—ТФХЭ—ТФЭ.

нилацетатом, метилметакрилатом и др.) последние, как правило, значительно более реакционноспособны, синтезированные сополимеры содержат незначительное количество ТФХЭ (см. рис. IV.1).

Скорость сополимеризации ТФХЭ с фторзамещенными этилена и незамещенным этиленом выше скорости гомополимеризации ТФХЭ, осуществляемой в аналогичных условиях. Полу-

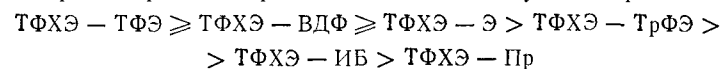
чаемые при этом сополимеры отличаются более высокой молекулярной массой по сравнению с ПТФХЭ.

Сополимеры ТФХЭ отличаются большим разнообразием свойств, что в значительной степени обусловлено различием в их структуре. Сополимеры с неполярными, симметричными ТФЭ и этиленом (ТФХЭ—ТФЭ и ТФХЭ—Э) — высококристаллические, имеют сравнительно высокие температуры плавления, не растворяются при комнатной температуре в обычных растворителях. Сополимеризация с асимметричным ТрФЭ дает кристаллический сополимер (ТФХЭ—ТрФЭ), но, по-видимому, сополимер, аналогично ПТрФЭ, обладает дефектными кристаллами, что обуславливает его растворимость и эластичность. Сополимеры ТФХЭ с полярным ВДФ (ТФХЭ—ВДФ) при определенных соотношениях мономерных звеньев аморфны, каучукоподобны и растворимы.

Среди кристаллических сополимеров ТФХЭ наиболее полно с определением термодинамических и кристаллографических данных исследована структура ТФХЭ—Э (см. стр. 149). Для выяснения вопроса, приложимы ли к сополимерам ТФХЭ выводы, сделанные в работе [12], для сополимеров ТФЭ о преобладающем влиянии на температуру плавления значений энтропии плавления и размеров кристаллитов, необходим набор дополнительных данных.

Из-за наличия в цепи термически менее устойчивых связей сополимеры ТФХЭ по термостойкости уступают сополимерам ТФЭ. Если за температуру разложения условно принять температуру, при которой образец сополимера после прогрева в вакууме в течение 2 ч теряет 20—25% массы, то для сополимеров с ТФЭ, ВДФ, этиленом она находится в пределах 340—360°C. Для сополимеров ТФХЭ с пропиленом (Пр) и изобутиленом (ИБ) указана температура разложения выше 285 и 295°C [11].

В порядке снижения термостойкости указанные сополимеры можно ориентировочно расположить в следующий ряд:



Весьма интересно сопоставить зависимости температур плавления (определенных термомеханическим методом) от состава сополимеров ТФХЭ с этиленом и его фторзамещенными (рис. IV.2). У сополимеров ТФХЭ—ТФЭ температура плавления резко повышается с увеличением содержания ТФЭ выше 50% (мол.). У сополимеров ТФХЭ с ТрФЭ наблюдается типичная для сополимеров зависимость снижения температуры плавления с добавлением второго компонента и минимальное значение температуры плавления при эквимольном составе. Еще более резкое снижение температуры плавления по сравнению с гомополимерами наблюдается у сополимеров ТФХЭ—ВДФ. Особое положение занимают сополимеры ТФХЭ—Э, у которых температура плавления сополимера эквимольного состава выше

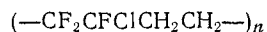
не только температур плавления сополимеров других составов, но и обоих гомополимеров [13], что обнаружено, пожалуй, впервые.

Сополимеры ТФХЭ, в особенности сополимер ТФХЭ с ТФЭ, характеризуются высокой стойкостью к агрессивным средам, хорошими диэлектрическими и механическими свойствами. С понижением содержания фтора в сомономере (с переходом от ТФЭ к ВДФ) твердость, прочностные показатели сополимера снижаются, резко повышается эластичность. Уменьшается удельное объемное электрическое сопротивление, возрастают значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Сополимеризация существенно расширяет круг ценных продуктов на основе ТФХЭ. Среди них имеются растворимые и нерастворимые пластики, твердые конструкционные материалы и каучуки, материалы типа пластиката. Наибольшее практическое значение получили сополимеры ТФХЭ с этиленом и в особенности с ВДФ. Сополимеры ТФХЭ—Э отличаются от ПТФХЭ легкой перерабатываемостью в изделия, высокой стойкостью к радиации, лучшей деформационной теплостойкостью и рядом других преимуществ [14]. Сополимеризация ТФХЭ с ВДФ позволила получить целую гамму технически ценных продуктов: от твердых до каучукоподобных [2, с. 206], нерастворимых и растворимых.

Ценные свойства, присущие ряду описываемых далее сополимеров, удалось реализовать благодаря разработке оригинальных способов получения сополимеров гомогенного состава с оптимальным молекулярно-массовым распределением.

СОПОЛИМЕРЫ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ



Хотя первые сообщения о синтезе сополимера трифторхлорэтилена с этиленом (ТФХЭ—Э) были опубликованы еще в 1946 г. [15], детальное исследование сополимеризации этих мономеров, позволившее получить продукт с ценными техническими свойствами, осуществлено только в 1960-х гг. В СССР сополимер ТФХЭ—Э выпускают с 1962 г. под техническими названиями фторопласт-30, фторопласт-30Б.

Сообщения о промышленном выпуске сополимера в США (фирмой «Элайд кемикл корпорейшн») под названием хелар, а также в Англии относятся к началу 1970-х гг. [16].

Получение

Сополимеры получают преимущественно суспензионным способом в водной или инертной органической среде. Иницирование осуществляют различными перекисными соединениями [17],

редокс-системами, γ -излучением. При иницировании системой персульфат калия—бисульфит натрия при 30—35°C, давлении 3 МПа (30 кгс/см²) и pH 7—12, создаваемом введением буфера, сополимеризация ТФХЭ и этилена протекает с достаточно хорошей скоростью [18]. Описано получение сополимера под высоким давлением с иницированием кислородом [19] по способу, подобному способу получения полиэтилена высокого давления.

Представляет интерес синтез сополимера с применением в качестве инициаторов комплексов элементоорганических соединений (боралкилов, боргидридов) с электронодонорными веществами [4, 20]. К последним относятся простые эфиры, кетоны, амины. Инициатор активируют кислородом. При применении данной системы процесс, по существу, иницируется окислительно-восстановительной реакцией, на первой стадии которой, по-видимому, образуются перекисные соединения типа ROOBR₂. Сополимеризацию можно осуществлять в присутствии растворителей: инертных углеводородов или полярных веществ (воды, ацетона и др.).

При исследовании сополимеризации в среде дихлортетрафторэтана установлено значительное влияние температуры на константы сополимеризации (рис. IV.3) [4]. Наклон полученных линий дает различия в энергиях активации реакций роста цепей сополимера: $E_{12} - E_{11} = 5$ кДж (1,2 ккал); $E_{21} - E_{22} = 13$ кДж (3,1 ккал).

Сополимеризация протекает по радикальному механизму. Эквимольная исходная смесь мономеров—азеотропная. При низких температурах (−78°C) сополимер примерно эквимольного состава образуется в широком интервале составов мономерных смесей. С понижением температуры полимеризации от 60 до −78°C наблюдают также повышение регулярности чередования мономерных звеньев в цепи сополимера. Преимуществом применения данной иницирующей системы является возможность проведения сополимеризации при отрицательных температурах, что позволяет получать сополимеры, обладающие специфической структурой, высокими значениями молекулярной массы и температуры плавления.

Известна сополимеризация ТФХЭ и этилена с иницированием редокс-системой, состоящей из металлоорганического соединения свинца, цезия или олова и четырехвалентного цезия, например тетраэтилолова и $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ [21].

Радиационную сополимеризацию ТФХЭ и этилена проводят при особо тщательном удалении кислорода из реакционной

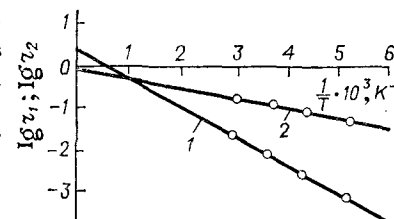


Рис. IV.3. Зависимость констант $r_1(1)$ и $r_2(2)$ сополимеризации ТФХЭ с этиленом от температуры.

среды [22]. Для этого автоклав после предварительного вакуумирования до 20—26,6 Па (150—200 мкм рт. ст.), охлаждения жидким азотом и введения мономеров в мольном соотношении 1:1 дегазируют при остаточном давлении 0,66—3,3 Па (5—25 мкм рт. ст.). Смесь полимеризуют при облучении ^{60}Co и температуре около 0°C. Для улучшения отвода теплоты реакции полимеризацию осуществляют в водной среде при интенсивном перемешивании с применением охлажденного фреона в качестве термостатирующей жидкости. Получаемый сополимер имеет эквимольный состав. Скорость процесса составляет примерно 5%/ч, причем скорость повышается с увеличением степени превращения и интенсивности облучения.

При облучении ^{60}Co смесей ТФХЭ и этилена, с большим содержанием последнего, при определенных дозах излучения [500—2300 Дж/кг (50 000—230 000 рад)] наблюдали взрывное разложение с образованием больших количеств углерода [23], что, по-видимому, было вызвано наличием кислорода в реакционной среде и недостаточно быстрым отводом теплоты реакции.

Анализ литературных данных позволяет сделать следующее заключение. Как при радиационном иницировании, так и при иницировании триалкилбором или редокс-системой персульфат—бисульфит в условиях относительно невысоких температур полимеризации с приемлемой скоростью можно синтезировать сополимер хорошего качества. Более простым и доступным представляется способ получения сополимера в водной среде с иницированием редокс-системой.

Привитой сополимер ТФХЭ и этилена получают облучением в вакууме радиационного полиэтилена при -78°C с последующим введением ТФХЭ в реакционный сосуд [24].

Существенный интерес представляет модификация сополимера ТФХЭ—Э перфторпропилперфторвиниловым эфиром. Получаемый терполимер обладает улучшенными механическими свойствами при высоких температурах [25].

Молекулярная масса и структура

Молекулярная масса сополимера ТФХЭ—Э исследована недостаточно полно. Для сополимера с большим содержанием этилена, полученного радиационным способом, приведены значения молекулярной массы $(2,5 \div 4,75) \cdot 10^5$ [26]. Обычно молекулярную массу сополимера промышленных марок вследствие его нерастворимости при комнатных температурах в обычных растворителях характеризуют косвенно: по показателю текучести или вязкости расплава, показателями ТПП, ZST. Показатель ZST радиационного сополимера эквимольного состава равен 560—900 с при 250°C [22], показатель ТПП фторо-

пласта-30 226—250°C и выше, ПТР при 240°C и нагрузке 0,5 МПа (5 кгс) в зависимости от марки колеблется от 7 до 0,25 г/мин.

Структура сополимера ТФХЭ—Э исследована различными методами. Особое внимание уделено исследованию влияния состава и условий сополимеризации на чередование мономерных звеньев в цепи сополимера. Наивысшую регулярность чередования и наиболее высокую температуру плавления (264°C) наблюдают у сополимера состава 1:1, синтезированного в присутствии системы: триалкилбор—диэтиловый эфир при -78°C . Рассчитанная вероятность чередования превышает 0,99 [13]. Сделано предположение о стереорегулярном расположении заместителей вдоль цепи.

Несколько иные результаты получены при исследовании сополимеров эквимольного состава, синтезированных с применением перекисных инициаторов. Эти сополимеры также в основном регулярно чередующиеся, но содержание в них мольной фракции чередующихся отрезков составляет лишь 0,79—0,82, а температура плавления сополимеров 233—241°C [17]. На основании данных рентгенографических исследований и ПМР сделан вывод о значительной стереонерегулярности этих сополимеров, наличии беспорядочно расположенных атомов хлора вдоль цепей, о возможности существования нескольких структур, образованных присоединением мономеров по типу «голова к голове», например $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ и $-\text{CFClCH}_2\text{CH}_2\text{CFCl}-$.

Для сополимера найдено значение энтальпии $\Delta H_m = 18,8$ кДж/моль (4,5 ккал/моль) и энтропии плавления $\Delta S_m = 35,3$ Дж/(°C·моль) [8,4 кал/(°C·моль)] [17]. На рентгеновском спектре имеется интенсивный кристаллический пик при угле $2\theta = 18,2^\circ$ [4]. Максимум аморфного гало соответствует углу $2\theta = 16,65^\circ$. Определены параметры гексагональной элементарной ячейки [17]: $a = 0,986$ нм (9,86 Å); $c = 0,502$ нм (5,02 Å). Элементарная ячейка содержит три сомономерные единицы. Значение периода c согласуется со слегка растянутой зигзагообразной цепью. У ориентированного образца плоскость групп $-\text{CH}_2$ в чередующемся звене наклонена под углом 45° к направлению цепи; получающаяся конформация цепи—типа резких изломов (kinked conformation).

Расстояние между цепями в сополимере эквимольного состава 0,569 нм (5,69 Å), что почти равно половине суммы расстояний между цепями в ПТФХЭ и полиэтилене. На основании этих данных и плотности сополимера, имеющей промежуточное значение между плотностями гомополимеров, сделано предположение [17], что цепи в кристаллических областях расположены параллельно, звенья $-\text{CF}_2\text{CFCl}-$ против звеньев $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$. В таком положении электроны фтора могут связываться с протонами в смежных цепях с образованием межмолекулярных дипольных ассоциатов. Наличием таких ассоциатов, высокой регулярностью чередования мономерных звеньев

в цепи сополимера и специфичностью кристаллической структуры объясняют [13, 17] более высокую температуру плавления сополимера ТФХЭ—Э эквимольного состава по сравнению с сополимерами других составов и обоими гомополимерами.

В более поздней работе [27] определена ромбическая элементарная ячейка сополимера с параметрами $a = 0,986$, $b = 0,570$, $c = 0,502$ нм (9,86, 5,70 и 5,02 Å соответственно) и содержанием двух сомономерных единиц. Коэффициенты упаковки макромолекул в кристаллитах и аморфных областях составляют 0,663 и 0,613.

Для расчета степени кристалличности x сополимера применяют уравнение [13]:

$$x = \frac{1}{1 + 1,31 (A/K)}$$

где A и K — площади под дифракционной кривой, пропорциональные содержанию аморфной и кристаллической областей.

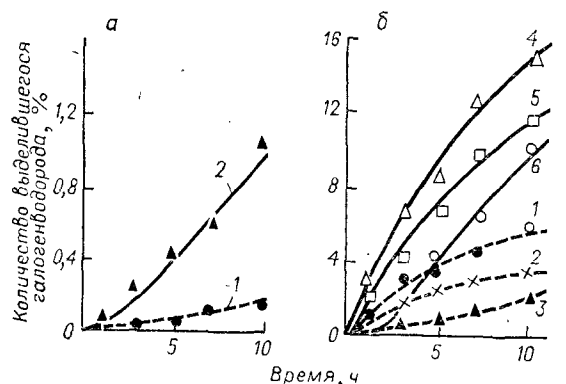


Рис. IV.4 Кинетические кривые выделения HCl (—) и HF (---) при прогреве сополимера ТФХЭ—Э в токе азота при 290°C (а) и кислорода при различных температурах (б): 1, 4—270°C; 2, 5—260°C; 3, 6—240°C.

Степень кристалличности и температура плавления сополимера, а также регулярность чередования мономерных звеньев снижаются с повышением температуры полимеризации от -78 до 60°C и с изменением состава сополимера от эквимольного:

Температура сополимеризации, °C	60	0	-40	-78	-78	-78
Содержание этилена в сополимере, % (мол.)	50	49,65	50,14	50	54,62	58,13
Температура плавления, °C	206	243	252	264	238	213
Степень кристалличности, %	—	45	55	60	48	35

Термостойкость. Термическая стойкость сополимера ТФХЭ—Э ниже, чем у ПТФХЭ.

Термодеструкция сополимера при $240\text{--}350^\circ\text{C}$ и происходящие при ней структурные изменения исследовались в работе [28]. Прогрев сополимера эквимольного состава (в токе азота при 290°C) приводит к отщеплению фтористого водорода и, преимущественно, хлористого водорода (рис. IV.4, а). Отщепление галогенводородов сопровождается образованием в сополимере ненасыщенных групп $-\text{CF}=\text{CH}-$ и $-\text{CH}=\text{CH}-$ (полосы поглощения 1715 , 1650 и 1600 см^{-1}). Кислород оказывает резкое каталитическое действие на термодеструкцию сополимера. При прогреве в атмосфере кислорода значительно увеличиваются выделение галогенводородов (рис. IV.4, б) и потери массы сополимера (рис. IV.5). Кроме галогенводородов летучие продукты термоокислительной деструкции содержат низкокипящие соединения типа спиртов и низкомолекулярные осколки цепей с альдегидными и карбоксильными концевыми группами. Накопление альдегидных и карбоксильных групп наблюдают и в пленке, прогретой в атмосфере кислорода при 270°C (полосы поглощения 1755 и 1780 см^{-1}). Очевидно, термоокислительная деструкция сополимера ТФХЭ—Э протекает по механизму, соответствующему известной схеме распада гидроперекисных групп и изомеризации образующегося радикала с разрывом или без разрыва основной цепи.

Состав летучих продуктов термоокислительной деструкции и исследование деструкции сополимера с большим содержанием этилена (мольное отношение $1:2$) показывают, что в деструктивные процессы вовлекаются, прежде всего, участки цепей, содержащие этиленовые блоки. Из этого следует, что сополимер ТФХЭ—Э со строго регулярным чередованием мономерных звеньев характеризуется не только повышенной температурой плавления, но и улучшенной термостойкостью.

Радиационная стойкость. Сополимер ТФХЭ—Э обладает высокой стойкостью к воздействию ионизирующих излучений и электронного пучка, относится к числу наиболее радиационно-стойких полимеров. Его радиационная стойкость сравнима с полиэтиленом высокой молекулярной массы и оценивается в $2,58 \cdot 10^4$ Кл/кг (10^8 Р) [14]. После облучения дозой 5 МДж/кг (500 Мрад) разрушающее напряжение при растяжении составляет 56% , а относительное удлинение при разрыве 10% от значений для необлученного образца сополимера.

Химическая стойкость. По химической стойкости сополимер ТФХЭ—Э близок к ПТФХЭ. Сополимер устойчив к воздействию

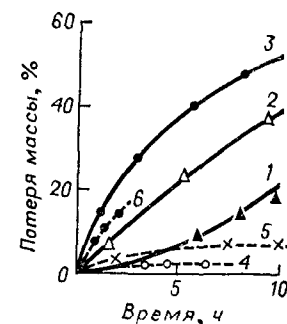


Рис. IV.5. Кинетические кривые потери массы сополимера ТФХЭ—Э при прогреве в кислороде (—) и в вакууме (---) при различных температурах: 1— 240°C ; 2— 260°C ; 3, 4— 270°C ; 5— 300°C ; 6— 350°C .

ТАБЛИЦА IV. 2

Химическая стойкость сополимера ПТФХЭ — Э

Среда	Степень набухания, %	Степень изменения, %	
		разрушающего напряжения при растяжении	относительного удлинения при разрыве
Серная кислота, 98%-ная	0,1	—3	—4
Соляная кислота, 37%-ная	0,1	—3	2
Азотная кислота, 70%-ная	0,4	—2	—6
Уксусная кислота	1,0	—6	—4
Гидроокись натрия, 50%-ная	0,2	—2	0

Примечание. Продолжительность воздействия среды 6 мес при 50 °С.

минеральных (в том числе окисляющих) кислот, щелочей, реактивов для травления металлов (табл. IV. 2).

Допустимые температуры эксплуатации сополимера в различных средах приведены ниже [14]:

	Температура, °С
Дымящая азотная кислота; перекись водорода, 30%-ная; сухой бром	25
Азотная кислота, 70%-ная; гипохлорит натрия, 18%-ный	До 50
«Царская водка»; хлористая медь, хлористое железо, 25%-ные	До 100
Соляная кислота, 37%-ная; фтористоводородная кислота, 48%-ная; серная кислота, 98%-ная; хромовая кислота, 50%-ная; гидроокись натрия, 50%-ная	До 120—150

Физико-механические свойства. Сополимер сохраняет полезные свойства в широком интервале температур, от криогенной до 180 °С. Его низкотемпературные свойства, особенно ударная вязкость, высокие. Если за критерий работоспособности при повышенных температурах принять сохранность не менее 50% от первоначального удлинения, то для хелара приведены следующие сроки службы: 4,5 года при 170 °С и 1,25 года при 180 °С [14].

При прогревах под напряжением изделия из сополимера могут растрескиваться. Температура растрескивания зависит преимущественно от молекулярной массы и ММР сополимера. Ниже приведены температуры растрескивания некоторых марок хелара:

Марка	100	300	500
Вязкость расплава	Ультравысокая	Средняя	Наинизшая
Температура растрескивания, °С	180	150—160	140—150

Высокотемпературные свойства сополимера, в том числе температура растрескивания, могут быть повышены облучением

⁶⁰Со или электронным пучком дозой в 0,05 МДж/кг (5 Мрад). В результате облучения происходит сшивание молекулярных цепей сополимера. Такой сополимер можно эксплуатировать при температурах до 200 °С.

Температурные коэффициенты объемного и линейного расширения сополимера близки к коэффициентам ПТФХЭ и других фторполимеров. Например, в различных интервалах температур сополимер характеризуется следующими значениями температурного коэффициента линейного расширения α :

$T, ^\circ\text{C}$	—30—85	85—125	125—180
$\alpha \cdot 10^5, ^\circ\text{C}^{-1}$	8—10	13,5	16,5

Подобно ПТФХЭ сополимер характеризуется высокими прочностными показателями, низкой ползучестью, высокими износостойкостью.

Ниже приведены показатели основных свойств сополимера:

Плотность, г/см ³	1,67—1,69
Температура, °С	
плавления	215—240
стеклования	35
Температура тепловой деформации под нагрузкой 0,46 МПа (4,6 кгс/см ²), °С	115
Разрушающее напряжение, МПа (кгс/см ²)	
при растяжении	40—50 (400—500)
при изгибе	42—50 (420—500)
Предел текучести при растяжении, МПа (кгс/см ²)	31—39 (310—390)
Относительное удлинение при разрыве, %	200—400
Модуль упругости, МПа (кгс/см ²)	
при растяжении	1 630 (16 300)
при изгибе	
20 °С	1 400—1 500 (14 000—15 000)
—60 °С	1 800—1 900 (18 000—19 000)
Ударная вязкость, кДж/м ² или кгс·см/см ²	Выше 125 *
Твердость	
по Бринеллю, МПа (кгс/мм ²)	60—80 (6—8)
по Шору (шкала D)	75
Коэффициент трения	
статический	0,15
динамический (при скорости скольжения 50 см/с)	0,65
Объемный износ по Таберу при 500—1000 циклах, см ³	0,002—0,005
Крип под нагрузкой 10,5 МПа (105 кгс/см ²) в течение 250 ч, %	0,04
Диэлектрическая проницаемость при 10 ² —10 ⁵ Гц	2,6—2,8
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹⁶ —10 ¹⁷
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ² Гц	0,0008

* Образцы не разрушаются, а только прогибаются.

при 10^3 Гц	0,001—0,003
при 10^6 Гц	0,013—0,015
Электрическая прочность при толщине образца 2 мм, МВ/м или кВ/мм	23—26
Дугостойкость, с	135
Водопоглощение, %	0,01
Температура эксплуатации, °С	
максимальная	165—180
минимальная	—196
Горючесть	Не горит при содержании кислорода до 60%
Атмосферостойкость	Отличная
Грибостойкость	»

В отличие от ПТФХЭ механические свойства сополимера мало зависят от условий термообработки и охлаждения. Эластичность сохраняется и после длительного (в течение 2000 ч)

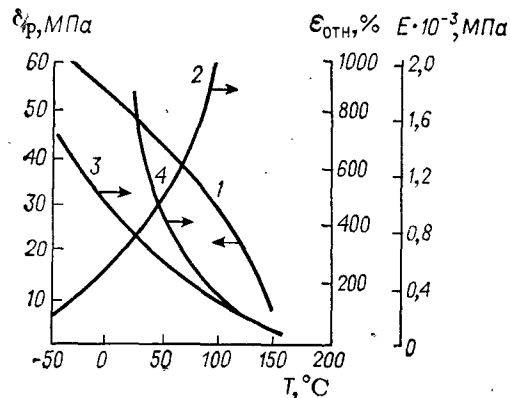


Рис. IV.6. Зависимость механических свойств сополимера ТФХЭ—Э от температуры:

1—разрушающее напряжение при растяжении; 2—относительное удлинение при разрыве; 3, 4—модуль упругости при сдвиге и изгибе соответственно.

Рис. IV.7. Зависимость диэлектрических свойств сополимера ТФХЭ—Э от температуры:

— диэлектрическая проницаемость при 60, 10^3 и 10^6 Гц; — тангенс угла диэлектрических потерь при различных частотах.

прогрева при 150—170°. Влияние температуры на механические свойства сополимера представлены на рис. IV.6. Обращает на себя внимание сохранение достаточно высокой прочности при 100 °С, в то время как в ПТФХЭ прочность при такой температуре резко снижается. Соплимер имеет высокие электрические свойства, но по объемному электрическому сопротивлению и дугостойкости уступает ПТФХЭ. Диэлектрическая проницаемость его практически не зависит от температуры и частоты (рис. IV.7).

Сополимер ТФХЭ—Э в отличие от многих других фторполимеров легко перерабатывается методами экструзии, экструзии с последующим раздувом, литья под давлением, прессования,

вакуум- и пневмоформования, порошкового напыления. Заготовки из сополимера легко поддаются механической обработке, листы и пленки хорошо склеиваются адгезивами и свариваются. При переработке можно практически полностью утилизировать отходы сополимера.

Применение

Фторопласт-30 в основном выпускают двух марок:

марка А с ТПП 230—250 °С— для экструзии, экструзии с раздувом, литья под давлением, прессования;

марка П с ТПП 226—237 °С и растекаемостью не менее 140 %— для получения покрытий методами порошкового напыления.

Применение сополимера ТФХЭ—Э весьма разнообразно. Он может использоваться в химической, металлообрабатывающей, текстильной, бумажной, кожевенной, горной и других отраслях промышленности, в атомной, авиационной и космической технике, криогенных устройствах. Из сополимера изготавливают полупрозрачные прямые и спиралеобразные коррозионностойкие трубы диаметром от 3 до 13 мм с различной толщиной стенок. Трубы выдерживают температуры до 190 °С и давление до 7 МПа (70 кгс/см²), по жесткости близки к стеклянным трубам и могут применяться без опор. Особо пригодны они для использования в вакууме [29].

Прядением из расплава и методом микрорасщепления из сополимера получают волокна, обладающие высокой огнестойкостью и химической инертностью. По механическим свойствам они превосходят волокна из ПТФЭ, сополимера ТФЭ—ГФП и приближаются к волокнам из полиамидов [29]. Ткани на основе сополимера применяют в качестве коррозионностойких фильтров и для ряда других назначений.

Свойства сополимера ТФХЭ—Э позволяют решать различные проблемы изоляции проводов и кабелей. Изоляция из сополимера обладает высокой электрической прочностью, низкой потерей электрических свойств на переменном токе, стойкостью к истиранию и прорезанию, невоспламеняемостью, высоким сопротивлением ионизирующему излучению, химической стойкостью. В необлученном состоянии изоляция из хелара может служить более 10 000 ч при 150 °С, ее температура хрупкости ниже —80 °С [14]. Облученная (сшитая) изоляция стойка к растрескиванию до 200 °С. У облученной изоляции повышается также стойкость к температурам паяния, к прорезанию при температуре выше 150 °С, а также к высоким дозам излучения— 5 МДж/кг (500 Мрад). Изоляцию из сополимера можно применять в проводах ЭВМ и проводах связи контуров самолетов, в кабелях, используемых в атомной промышленности [30] и в насосах для бурения нефтяных скважин, в каротажных кабелях. Оплетки из мононитей сополимера используют в качестве изоляции пучков проводов для гидравлических и пневматических линий

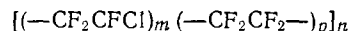
управления, шлангов для кабелей. Рукава выпускают размером от 3 до 75 мм [30].

Пленку из сополимера применяют для упаковки медицинских инструментов, внутренней отделки самолетов, для изоляции плоских кабелей и изготовления гибких печатных схем, а также для низкотемпературной консервации крови и костного мозга. Ориентированная пленка, выпускаемая в США под названием дюрасан [31], имеет разрушающее напряжение при растяжении 56—70 МПа (560—700 кгс/см²), относительное удлинение при разрыве 150—250%, обладает прозрачностью и высоким сопротивлением перегибам (250 000 циклов до разрушения).

Особенно перспективно применение сополимера (марок фторопласт-30П, хелар-500) для получения покрытий методами струйного, электростатического и вихревого напыления. Покрытия из фторопласта-30 используют для защиты различного химического оборудования: емкостей, центрифуг, кристаллизаторов, царг ректификационных колонн. Специальная марка сополимера (хелар-5002) предназначена для переработки в изделия методом ротационного формования. Этим методом получают бесшовные футеровки барабанов, емкостей для хранения химических веществ, труб, шлангов, фитингов, насосов [32]. Листы сополимера легко свариваются, склеиваются эпоксидным клеем.

Флаконы из фторопласта-30, легко получаемые экструзией с последующим раздувом, пригодны в качестве небьющейся многооборотной тары для транспортирования и хранения реактивов высокой степени чистоты, например кислот, особо чистого тетрагидрида кремния и др. Соплимер применяют также для производства методом литья под давлением корпусов наручных часов [16] и других сложных изделий. Хорошая стойкость к радиации и к низким температурам позволяет использовать этот материал в ядерных реакторах, космических кораблях, в криогенных установках [33].

СОПОЛИМЕРЫ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА С ТЕТРАФТОРЕТИЛЕНОМ



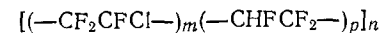
Сополимеры трифторхлорэтилена с тетрафторэтиленом (ТФХЭ — ТФЭ) получают обычными способами, применяемыми для сополимеризации фторолефинов. Описана радикальная сополимеризация ТФХЭ с ТФЭ в эмульсии в присутствии персульфата аммония и фторсодержащих эмульгаторов [34]. Гомогенный сополимер, содержащий 99,5—99,95% (мол.) ТФЭ, являющийся по существу модифицированным ПТФЭ, синтезируют суспензионной полимеризацией с инициатором персульфатом калия, при рН = 2,5, температуре 65 °С, под давлением 0,7 МПа (7 кгс/см²). В процессе полимеризации давление поддерживают постоянным путем непрерывной подачи смеси мономеров, одинаковой по составу с получаемым сополимером [35].

Исследована радиационная сополимеризация ТФХЭ с ТФЭ в твердой, жидкой и газовой фазах в интервале температур от —170 до 62 °С [1, 36]. Зависимость состава сополимеров, полученных при —78 °С и выше, от состава исходной смеси мономеров близка к зависимости, установленной для сополимеров, синтезированных в присутствии инициаторов радикального типа ($r_1 \approx r_2 \approx 1$). Это указывает на радикальный механизм радиационной сополимеризации ТФХЭ и ТФЭ. При температуре —114 °С и ниже сополимер содержит больше ТФЭ, что связано с протеканием наряду с радикальной сополимеризацией ионной гомополимеризации ТФЭ [1], а не ионной сополимеризации, как это предполагалось ранее [36]. С увеличением содержания в исходной смеси ТФХЭ скорость сополимеризации резко снижается.

Подобно гомополимерам ТФЭ и ТФХЭ сополимер имеет спиральную конформацию цепей, элементарная ячейка — гексагональная [37]. По ряду физико-механических показателей занимает промежуточное положение между гомополимерами. Так, твердость составляет 40—50 МПа (4—5 кгс/мм²), разрушающее напряжение при растяжении 18—30 МПа (180—300 кгс/см²), модуль упругости при изгибе 390 МПа (3900 кгс/см²). Как и у ПТФХЭ, механические свойства в значительной степени зависят от условий термообработки и охлаждения, соответственно от степени кристалличности. В отличие от ПТФЭ сополимер обладает низкой хладотекучестью под нагрузкой. Даже при содержании ТФХЭ всего лишь 0,2% (мол.), стойкость сополимера к ползучести намного выше, чем у ПТФЭ и наполненного ПТФЭ [35]. По диэлектрическим свойствам, химической стойкости, термостойкости сополимер эквивалентного состава близок к ПТФХЭ, отличается от него несколько меньшей набухаемостью в галогенсодержащих растворителях.

Сополимеры с большим содержанием ТФХЭ и эквивалентного состава способны перерабатываться в изделия прессованием, экструзией, литьем под давлением. Увеличение содержания ТФЭ выше 70% (мол.) наряду с повышением теплостойкости приводит к резкому возрастанию вязкости расплава и, практически, к потере сополимером способности перерабатываться обычными способами. Соплимер с содержанием ТФХЭ 0,2% (мол.) устойчив к нагреванию в течение 2 ч при 380 °С, подобно ПТФЭ перерабатывается таблетированием порошка с последующим спеканием заготовки [35]. Так как многие свойства сополимера ТФХЭ — ТФЭ близки к свойствам гомополимеров, он в ряде случаев может применяться там же, где и ПТФХЭ или ПТФЭ (например, из сополимера изготавливают подшипники).

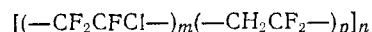
СОПОЛИМЕРЫ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА С ТРИФТОРЕТИЛЕНОМ



Сополимеры трифторхлорэтилена с трифторэтиленом (ТФХЭ — ТрФЭ) можно получать описанными выше способами.

Сополимеризация протекает с достаточно высокой скоростью и с образованием сополимеров высокой молекулярной массы. Сополимеры ТФХЭ—ТрФЭ представляют собой мягкие эластичные материалы [модуль упругости при изгибе 390 МПа (3900 кгс/см²)], обладающие хорошей химической стойкостью в сочетании с растворимостью в сложных эфирах и кетонах. Из растворов сополимера можно получать пленки, волокна, покрытия.

СОПОЛИМЕРЫ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА С ВИНИЛИДЕНФТОРИДОМ



Сополимеры трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (ТФХЭ—ВДФ) представляют собой в зависимости от состава продукты различной степени эластичности: твердые нерастворимые пластики, растворимые пластики типа пластифицированного материала, каучукоподобные продукты. В СССР сополимеры ТФХЭ и ВДФ выпускают с 1954 г., в США (фирмой «Келлог», затем «ЗМ») с 1954—1955 гг. [38]. Позднее сополимеры ТФХЭ—ВДФ стали выпускаться во Франции фирмой «Юджин Кюльман».

Получение

Сополимеры различных составов получают свободно-радикальной сополимеризацией с иницированием системами, применяемыми обычно при синтезе ПТФХЭ. Сополимеризация в массе протекает в интервале температур от —20 до 20°C под действием γ -излучения, в присутствии перекисей трихлорацетила, трифторацетила [10, 39], перфторированной полимерной перекиси [40]. Более широко описаны водносуспензионные способы получения сополимеров, содержащих 70—75% (мол.) ТФХЭ и обладающих свойствами пластиков, или эластомеров с предпочтительным содержанием ТФХЭ в количестве 25—50% (мол.) [41]. Процесс иницируют персульфатом аммония (калия) или редокс-системой: персульфат калия (аммония) — бисульфит натрия — сульфат железа. Молекулярную массу сополимера регулируют температурой полимеризации (в пределах 0—50°C) и введением регуляторов: хлороформа, трифтортрихлорэтана, додецилмеркаптана. Сополимеризацию осуществляют под давлением 0,3—3,3 МПа (3—33 кгс/см²) до неполной конверсии. Скорость полимеризации составляет 1,5—4%/ч.

Описан непрерывный эмульсионный способ получения сополимера с содержанием 70—72% (мол.) ТФХЭ [42]. По данному способу сополимеризацию проводят под давлением ниже давления насыщения мономеров при заданной температуре. Давление поддерживают на постоянном уровне путем подачи в полимеризуемую среду газообразной смеси мономеров [содержащей 75% (мол.) ТФХЭ и 25% (мол.) ВДФ]. Смесь вводят со скоростью, необходимой для поддержания заданного давления.

Процесс осуществляют при 75°C и давлении 1 МПа (10 кгс/см²) с применением иницирующей системы персульфат калия — бисульфит натрия в присутствии фторхлоркарбоновой кислоты — $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{COOH}$. Сополимеризация протекает со скоростью, достигающей 25—30%/ч, с получением гомогенного сополимера, хорошо растворимого в сложных эфирах и кетонах.

Стойкие латексы сополимеров с концентрацией сухого вещества 30—50% и размером частиц 0,05—1,0 мкм получают сополимеризацией в присутствии эмульгатора — соли перфторкарбоновой кислоты. Для регулирования размера частиц латекса вводят 2,5-дихлорбензотрифторид. Дополнительное концентрирование латекса до содержания в нем 70% сополимера можно осуществлять с применением альгината натрия в качестве агента отстаивания [43].

Путем полимеризации в среде растворителей, являющихся одновременно и агентами переноса цепи, могут быть получены низкомолекулярные сополимеры ТФХЭ—ВДФ вязелиноподобной или жидкой консистенции.

Молекулярная масса и структура

Молекулярная масса сополимеров характеризуется более высокими значениями по сравнению с гомополимерами ТФХЭ, полученными в аналогичных условиях. У твердых, нерастворимых в обычных растворителях, сополимеров ТФХЭ—ВДФ, содержащих более 90% (мол.) ТФХЭ, молекулярная масса (определенная по вязкости растворов в гексафторбензоле) находится в пределах $2 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^5$ [44]. Молекулярную массу таких сополимеров, как правило, характеризуют косвенно по показателям ТПП, ZST, ПТР или вязкости расплава. ТПП промышленных марок нерастворимых сополимеров ТФХЭ—ВДФ находится в пределах 250—320°C, ZST — 175—400 с.

Растворимые сополимеры типа фторопласта-32Л имеют молекулярную массу $5 \cdot 10^4$ — $1,6 \cdot 10^5$. Зависимость $\lg [\eta]$ — $\lg M_n$ фторопласта-32Л показана на рис. IV.8.

Для сополимера марки кель-Ф эластомер приведены значения молекулярной массы $5 \cdot 10^5$ — 10^6 [45, с. 81], данные по ММР отсутствуют. Следует отметить, что высокомолекулярные эластомерные сополимеры ТФХЭ—ВДФ, в частности каучук СКФ-32, содержат малорастворимые фракции, что, по-видимому, обусловлено наличием разветвленных и частично сшитых структур. Как показал наш опыт и данные, приведенные в работе [46], растворы таких сополимеров в сложных эфирах и кетонах не являются истинными, что вызывает аномальную концентрационную зависимость осмотического давления и искривление графиков $\lg [\eta]$ — $\lg M$. Прямолинейные зависимости наблюдаются в слабokonцентрированных растворах низкомолекулярного сополимера, синтезированного в условиях, способствующих образованию макромолекулярных цепей линейного строения,

что позволило исследовать его ММР [47]. Фракционирование проводили методом дробного осаждения гексаном из растворов сополимера в ацетоне. Значения $[\eta]$, $\bar{M}_n$, второго вириального коэффициента раствора A_2 и константы Хаггинса K^1 фракций образцов низкомолекулярного сополимера I ($\bar{M}_n = 5 \cdot 10^4$; $[\eta] = 0,79$ дл/г) и II ($\bar{M}_n = 10,8 \cdot 10^4$; $[\eta] = 1,31$ дл/г) приведены ниже:

	I	II
$[\eta]$, дл/г	1,5—0,2	3,31—0,34
$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	16,8—1,8	44,5—3,4
$A_2 \cdot 10^4$, мл·моль/г ²	6,8—11,1	6,9—6,3
K^1	0,28—0,39	0,24—0,38

Зависимость $[\eta]$ от молекулярной массы в логарифмических координатах прямолинейна (см. рис. IV.8) и может быть выражена соотношением: $[\eta] = 1,45 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$. Дифференциальная

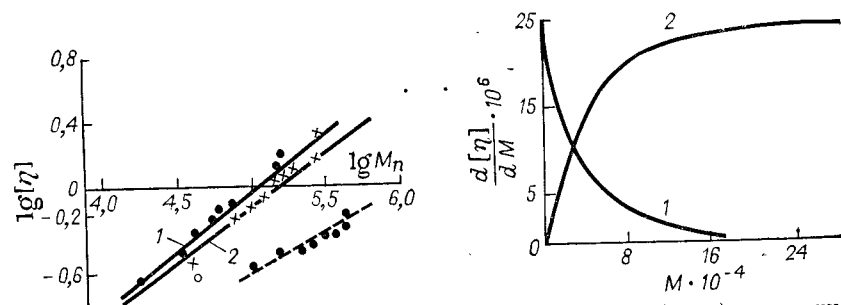


Рис. IV.8. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_n$ образцов СКФ-32 (—) с молекулярными массами $5 \cdot 10^4$ и 10^5 (1, 2) и фторопласта-32Л с молекулярной массой $15 \cdot 10^4$ (- - -).

Рис. IV.9. Дифференциальная (1) и интегральная (2) кривые ММР низкомолекулярного СКФ-32 с молекулярной массой $5 \cdot 10^4$.

и интегральная кривые ММР сополимера с молекулярной массой $5 \cdot 10^4$ приведены на рис. IV.9. Значение отношения среднемассовой и среднечисленной молекулярной массы $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$ показывает, что ММР исследованных образцов описывается функцией Флори.

Структура сополимеров ТФХЭ—ВДФ существенно зависит от состава. Кристаллическая структура сополимера с большим содержанием одного из компонентов в основном такая же, как и у гомополимера данного компонента. Однако введение даже небольших количеств (несколько мольных процентов) второго компонента приводит к существенному снижению степени кристалличности и к образованию более мелких кристаллитов. По-видимому, наличие трех типов заместителей (водорода, фтора и хлора), значительно различающихся размерами ковалентных радиусов, а также нерегулярное расположение атомов хлора нарушают регулярность цепи и уменьшают возможность плотной

упаковки, свойственной высококристаллическим гомополимерам ТФХЭ и ВДФ [48].

Степень кристалличности медленно охлажденных образцов сополимера с небольшим содержанием ВДФ (например, фторопласта-3М) составляет 55—60%, против 80% у ПТФХЭ [49]. Детальное исследование кристаллической структуры сополимера, например марки аклар [содержащего 4% (мол.) ВДФ], показало, что подобно ПТФХЭ морфология кристаллических образований сополимера многообразна [50]. В зависимости от степени переохлаждения скорость роста сферолитов у сополимера в 5—20 раз меньше, чем у гомополимера, а максимальный размер сферолитов меньше в 2—3 раза. Температура максимальной скорости кристаллизации закаленных образцов 80—120°C, против 160—190°C у ПТФХЭ.

Повышение содержания ВДФ свыше 10% (мол.) вызывает снижение степени кристалличности до 25—30% с образованием мягкого растворимого пластика, а наличие ВДФ в количестве 40—80% (мол.) приводит уже к полному нарушению кристаллической решетки и образованию аморфных, каучукоподобных сополимеров. В вытянутых пленках этих сополимеров наблюдаются глобулярные и фибриллярные структуры с размером глобул примерно в 1 мкм [51].

Дальнейшее увеличение содержания ВДФ приводит снова к образованию пластика с невысокой степенью кристалличности (25—30%). Такой сополимер по структуре близок уже к ПВДФ, в нем, как и в ПВДФ, в результате прогрева при 220°C наблюдаются конформационные переходы, свидетельствующие о наличии блоков ВДФ. Блоки имеют длину, достаточную для сохранения некоторых свойств гомополимера [52]. В отличие от ПВДФ сополимер хорошо растворим при комнатных температурах в полярных растворителях. Природа растворителя значительно влияет на конформационные переходы участков ВДФ в сополимере. В метилэтилкетоне, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, смеси ацетон—этилацетат наблюдается α -конформация. Диоксан, тетрагидрофуран, амилацетат способствуют образованию β -конформации, этилацетат α - и β -конформации. Неструктурированным раствором сополимера соответствует α -конформация, структурируемым β -конформация [52].

Свойства и применение

Сополимер ТФХЭ—ВДФ по термостойкости занимает промежуточное положение между гомополимерами. Температура разложения сополимеров различного состава находится в пределах 351—365°C (в вакууме) и 336—349°C (в среде кислорода). С повышением содержания ВДФ температура разложения повышается в условиях вакуума и несколько снижается в среде кислорода [53]. Последнее согласуется с более высокой стойкостью к термоокислительной деструкции полностью

галогенированных полимеров по сравнению с водородсодержащими фторполимерами. Энергия активации деструкции в вакууме и в кислороде равна 226—285 и 150—170 кДж/моль (54—68 и 36—41 ккал/моль) соответственно.

Кроме летучих продуктов, состоящих преимущественно из HCl и HF, при термодеструкции образуются продукты со средней молекулярной массой 490, присутствие мономеров не обнаружено [45, с. 91—95]. Термодеструкция сополимера протекает преимущественно с миграцией атома водорода. Одновременно с деструкцией происходит структурирование обрывков цепей. Количество летучих веществ, выделяющихся в результате прогрева образцов на воздухе при 200 °С в течение 200 ч, не превышает 0,2%, ИК-спектры прогретых образцов практически не меняются [49]. Повышение температуры до 300 °С уже через 2 ч приводит к возрастанию количества летучих продуктов до 3,5% и к изменению ИК-спектров образцов (указывающему на появление карбоксильных, альдегидных групп и двойных связей).

Радиационная стойкость сополимеров ТФХЭ—ВДФ сравнительно низка. Фторопласт-3М выдерживает облучение дозой 0,24 МДж/кг (24 Мрад). Так как в молекулярных цепях одновременно присутствуют пергалогенированные звенья и метиленовые группы, воздействие ионизирующего излучения вызывает как деструкцию, так и сшивание цепей сополимера [45, с. 105—109]. Сшивание происходит вследствие рекомбинации полимерных радикалов, образующихся за счет разрыва связей —СН, —СF и —ССl [54]. С увеличением содержания ВДФ эффективность сшивания и стойкость сополимера к радиации возрастают. Сополимер с содержанием 70% (мол.) ВДФ выдерживает облучение дозой 0,60 МДж/кг (60 Мрад), при этом разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве и твердость снижаются на 36,4; 14,8 и 10,8% соответственно [55, с. 303].

Резкое различие в структуре сополимеров ТФХЭ—ВДФ разных составов в значительной степени обуславливает резкое различие их свойств, особенно эластичности, механических показателей (рис. IV.10), значений диэлектрической проницаемости, удельного объемного электрического сопротивления. Тангенс угла диэлектрических потерь практически не меняется (рис. IV.11).

Физико-механические свойства отечественных сополимеров ТФХЭ—ВДФ приведены в табл. IV.3. Ниже даны краткое описание и основные области применения сополимеров.

Твердые нерастворимые сополимеры ТФХЭ и ВДФ с небольшим содержанием последнего являются, по существу, модифицированным ПТФХЭ. Обладая комплексом ценных свойств, присущим ПТФХЭ, они отличаются от него меньшей степенью кристалличности, более высокой эластичностью, лучшей перерабатываемостью в изделия. Выпускаются под названиями: фто-

ропласт-3М (СССР), кель-Ф 500, аклар-22 и 33 (пленки), кель-Ф 82 (США), волталеф 500 (Франция), гостафлон (ФРГ). Более

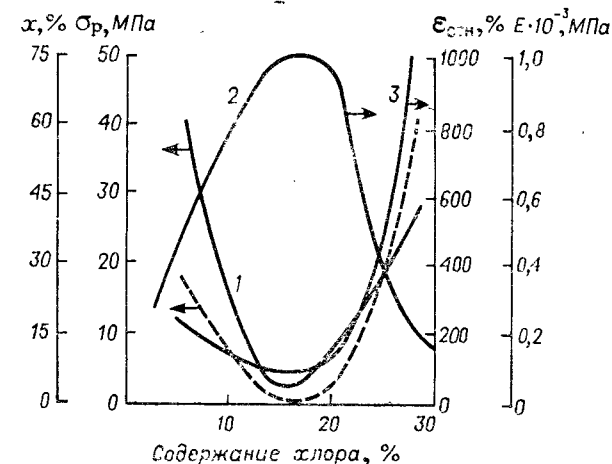


Рис. IV.10. Зависимость степени кристалличности (---) и механических свойств сополимеров ТФХЭ—ВДФ от состава:

1—разрушающее напряжение при растяжении; 2—относительное удлинение при разрыве; 3—модуль упругости при изгибе.

тепlostойким (примерно на 20—30 °С) является ПТФХЭ, модифицированный небольшими количествами ВДФ и ТФЭ, например фторопласт-342, аклар-33 [56].

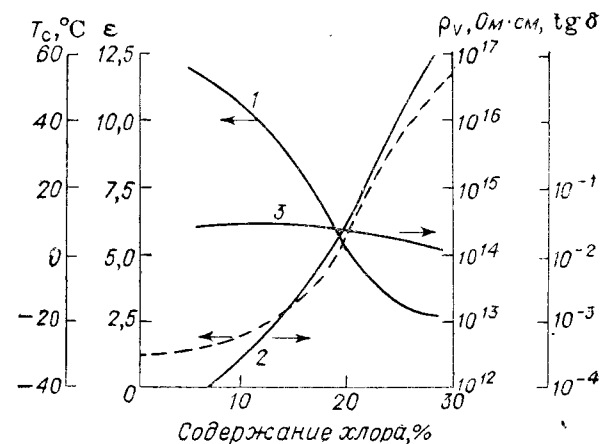


Рис. IV.11. Зависимость температуры стеклования (---) и диэлектрических свойств (—) сополимера ТФХЭ—ВДФ от состава:

1—диэлектрическая проницаемость при 10⁶ Гц; 2—удельное объемное электрическое сопротивление; 3—тангенс угла диэлектрических потерь при 10⁶ Гц.

Благодаря меньшей скорости кристаллизации и более мелкозернистой структуре физико-механические свойства

ТАБЛИЦА IV. 3

Свойства промышленных сополимеров ТФХЭ — ВДФ

Показатели	Фторопласт-3М (твердый пластик)	Фторо- пласт-32Л (мягкий пластик)	СКФ-32 (каучук)	Фторопласт-23 (эластичный пластик)
Плотность гс/см ³	2,02	1,92—1,95	1,83	1,74
Степень кристаллическости, %	30 *—60	25—30	Аморфный	25—30
Растворимость	Нерастворим	Растворимы в сложных эфирах, кетонах		
Температура, °С плавления	180—190	105	—	130
стеклования	Около 45	32	—22	—30
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа (кгс/см ²)	25—35 (250—350)	15—28 (150—280)	1,0—2,5 (10—25)	35—45 (350—450)
Относительное удлинение при разрыве, %	140—250	200—300	800—1 200	450—650
Модуль упругости при изгибе, МПа (кгс/см ²)	960—1 150 (9 600—11 500)	500—700 (5 000—7 000)	Ниже 100 (1 000)	200 (2 000)
Ударная вязкость, кДж/м ² или кгс·см/см ²	Выше 125	Образцы не разрушаются		
Твердость по Шору (шкала D)	71—73	48—50	46—50	5—7,5 (50—75) **
Диэлектрическая проницаемость при 10 ³ Гц	2,7	2,5—2,7	8,7—9,0	11,6
при 10 ⁶ Гц	2,3—2,7 10 ¹⁷	2,5—2,7 10 ¹⁶	— 10 ¹³	— 4,5·10 ¹¹
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см				
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ³ Гц	0,024	0,026	0,02	0,04
при 10 ⁶ Гц	0,010	0,016	—	—
Электрическая прочность при толщине 2 мм, МВ/м или кВ/мм	20—25	20—30	20—25	17—20
Водопоглощение за 24 ч, %	0,00	0,00	0,01	0,01
Температура эксплуатации, °С				
максимальная	150—170	200 **	200—250	200 **
минимальная	—196	Ниже —60	—20 ÷ —40	—60
Горючесть	Не горит	Не горит	Не горит	Не горит
Атмосферостойкость	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная
Грибо- и тропикостойкость	Хорошие	Хорошие	Хорошие	Хорошие

* Закаленные образцы.

** Твердость по ТШМ-2, МПа (кгс/см²).

* Для покрытий.

фторопласта-3М мало зависят от условий термообработки и охлаждения, что особенно характерно для высокомолекулярного продукта с показателем ТПП выше 260°C. Вследствие этого, когда от изделия требуется длительное сохранение эластичности, сополимер можно применять при более высокой температуре (150—175°C), чем ПТФХЭ. Отпадает также необходимость в закалке для получения качественных покрытий и изделий с высокой ударной вязкостью.

Как и ПТФХЭ, сополимеры отличаются хорошей прозрачностью в видимой и инфракрасной областях спектра. По стойкости к агрессивным средам, диффузионной проницаемости они существенно не отличаются от ПТФХЭ, но больше набухают в кетонах, сложных эфирах, ароматических и хлорированных углеводородах. В отличие от ПТФХЭ и ПВДФ сополимеры растворяются в гексафторбензоле.

Выпускаемые марки фторопласта-3М различаются в зависимости от молекулярной массы, способа переработки и назначения. Марка А с интегральным светопропусканием не менее 75% в области длин волн 1,6—3,3 мкм предназначена для изготовления оптических изделий, суспензий. Марка Б с ТПП 280—320°C — для прессования, марка Э с ТПП 250—280°C — для экструзии пленок, литья под давлением.

Сополимеры применяют преимущественно в виде пленок. Пленки из фторопласта-3М, обладающие хорошими диэлектрическими (рис. IV. 12) и механическими показателями при низких температурах, высокими влагозащитными свойствами, используются для изготовления гибкого фольгированного диэлектрика, многослойных печатных схем, изоляции кабеля, как влагозащитное покрытие для деталей электронного оборудования, в качестве упаковочного материала для машиностроительных деталей, реактивов, косметических товаров, ими облицовывают металлические цистерны для хранения плавиковой кислоты, предназначенной для применения в электронике [57, с. 71]. Пленки из сополимера выпускают также в сочетании с полиолефиновыми и другими пленками, тканями, фольгой, в виде слоистых материалов. На основе пленки аклар и полиэтилена изготавливают пленку конолам-5А130, обладающую гибкостью при температурах до —195°C и низкой паропроницаемостью [57, с. 85].

В виде различных деталей (панелей, цоколей радиоламп, муфт, переключателей) фторопласт-3М используют в электротехнике. Из суспензий и методом порошкового напыления из сополимера получают покрытия. Антикоррозионные покрытия используют для защиты емкостей, труб, электроизоляционные — в трансформаторах, катушках датчиков, работающих в вакууме при остаточном давлении до $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па (10^{-7} мм рт. ст.).

Растворимые пластики на основе сополимера ТФХЭ — ВДФ выпускают под названиями: фторопласт-32Л и фторопласт-23 (СССР), кель-F 800 (США).

Фторопласт-32Л является одним из наиболее химически стойких и в то же время растворимых фторсодержащих полимеров. Он обладает хорошей растворимостью в кетонах, сложных эфирах, фреонах, высокой устойчивостью к воздействию влаги и агрессивных сред, близкой к устойчивости ПТФХЭ. Воздействие в течение месяца при комнатной температуре 98%-ной азотной кислоты, олеума (15% SO_3), соляной кислоты,

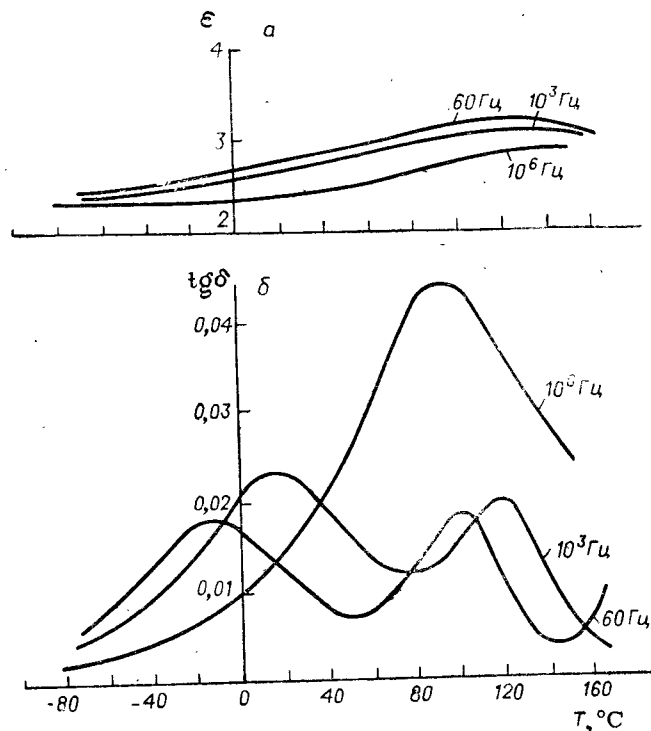


Рис. IV.12. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) фторопласта-3М от температуры при различных частотах.

концентрированных растворов щелочей вызывает набухание, не превышающее 1%.

Благодаря такому сочетанию свойств, фторопласт-32Л особенно пригоден для получения лаков, эмалей и покрытий на их основе. Покрытия лаком СП-ФЛ-1 из фторопласта-32Л рекомендуют для защиты емкостей, труб, арматуры, датчиков КИП, различных деталей от воздействия агрессивных сред при температурах до 60—70°C [58]. При введении в лак пигментов получают термостойкие до 200°C влагозащитные эмали, стойкие к углеводородам и агрессивным средам. Покрытия из лаков и эмалей фторопласта-32Л используют в химической, авиацион-

ной, электротехнической промышленности. Их применяют также в радиотехнике и радиоэлектронике для защиты печатного монтажа. Так как покрытия из фторопласта-32Л прозрачны в ИК- и УФ-областях спектра, их можно использовать в оптической промышленности. Лаком можно покрывать и стекло для защиты его от корродирующего действия плавиковой кислоты.

Экструзионную пленку используют для защиты различных изделий и приборов от атмосферного воздействия и влаги. Пленка не становится хрупкой даже при -196°C .

Фторопласт-32Л выпускают двух марок: Н и В с относительными вязкостями 1%-ного раствора в метилэтилкетоне 1,25—1,45 и 1,46—1,75 соответственно. Марка Н обладает улучшенными технологическими свойствами при получении покрытий. Марка В отличается повышенной стойкостью к агрессивным средам и лучшими механическими показателями. Для экструзии рекомендуют марку В.

Фторопласт-23 — пластик, отличающийся высокой прочностью в сочетании с эластичностью пластифицированного материала. Хорошо растворяется в сложных эфирах и кетонах, что позволяет получать из него лаки, пригодные для изготовления нестареющих высокопрочных эластичных пленок и покрытий [49]. Пленки из фторопласта-23 можно использовать для защиты ценных приборов от атмосферного воздействия, для упаковки химических реактивов, облицовки труб, как основу для получения сульфокатионитовых мембран.

Фторопласт-23, модифицированный эпоксидными олигомерами, успешно используют для получения фторопласто-эпоксидного лака, а на его основе термореактивных покрытий [59].

Каучукоподобные сополимеры ТФХЭ—ВДФ являются первыми фторсодержащими каучуками, получившими большое промышленное значение. Выпускаются под названиями: СКФ-32 (СССР), кель-Ф 5500 и 3700 (США), волталек 5500 и 3700 (Франция). Обладая уникальным комплексом ценных свойств, эти каучуки нашли применение в различных отраслях народного хозяйства. Особо следует отметить их высокую термостойкость, выдающуюся среди каучуков стойкость к сильным окислителям, кислотам, щелочам, маслам и бензинам [49].

СКФ-32 не содержит ненасыщенных групп, вследствие чего вулканизацию осуществляют методами, используемыми для структурирования полностью насыщенных углеводородов, а также применяют специальные методы, основанные на специфике свойств фторкаучуков (отщепление галогеноводородов, галогенов). Вулканизацию можно осуществлять как по радикальному механизму при воздействии перекисей, ионизирующей радиации, так и по ионному — при помощи полиаминов и их функциональных производных, дитиолов [45, с. 114—148]. В зависимости от метода вулканизации и вулканизирующего агента резины на основе СКФ-32 имеют разрушающее напряжение при растяжении 20—35 МПа (200—350 кгс/см²).

относительное удлинение при разрыве 100—300%, остаточное удлинение 5—8%, сопротивление раздиру 4—10 МПа (40—100 кгс/см²). Могут длительно работать при 200°C и кратковременно при 250°C.

СКФ-32 используют в производстве резинотехнических изделий, контактирующих с особо агрессивными средами, в которых резины из обычных каучуков быстро разрушаются. Из него изготавливают диафрагмы, клапаны, уплотнительные детали двигателей, применяемых в химической промышленности, авиационной, судостроительной технике. Тормозные манжеты, сальники и другие детали эффективно используют в автомобильной промышленности [60]. Трубопроводы, рукава широко применяют для транспортирования топлива, масел нефтяного происхождения, веретенного масла и др. На основе СКФ-32 и стеклоткани получают рулонные материалы, обладающие стойкостью к высоким температурам и атмосферным воздействиям. Его применяют также для изготовления резинотканевых материалов, пропитки асбеста.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брук М. А., Абкин А. Д., Хомиковский П. М. и др. Высокомол. соед., 1973, т. А15, № 3, с. 488—497.
2. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 7. New York—London, 1967. 870 p.
3. Stanesi D., Caporiccio G. J. Polym. Sci., 1968, A1, v. 6, p. 335—352.
4. Ragazzini M., Garbuglio C., Carcano D. e. a. Europ. Polym. J., 1967, v. 3, p. 129—136.
5. Ragazzini M., Carcano D., Modena M. e. a. Europ. Polym. J., 1970, v. 6, p. 763.
6. Carcano D., Modena M., Ragazzini M. e. a. Chim. Ind., 1971, v. 53, № 6, p. 547—555.
7. "Vinyls and Polymers", 1973, v. 13, № 2, p. 11—21.
8. Лазар М., Радо Р., Климан Н. Фторопласты. Пер. с чешск. под ред. С. А. Яманова. М.—Л., «Энергия», 1965. 304 с.; Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 4. New York—London, 1966. 862 p.
9. Tomas W. M., O'Shaughnessy M. J. Polym. Sci., 1953, v. 11, № 5, p. 455—470.
10. Фокин А. В., Волкова Е. В., Сорокин А. Д. Журн. ВХО им. Менделеева, 1960, № 1, с. 120.
11. Кояма Р., Сатокава Т. Юки Госей Кагаку Кекайси, 1973, т. 31, № 6, с. 518—531.
12. Гальперин Е. Л., Цванкин Д. Я. Высокомол. соед., 1976, т. 18А, № 12, с. 2691—2699.
13. Garbuglio C., Ragazzini M., Pilati O. e. a. Europ. Polym. J., 1967, v. 3, p. 137—143.
14. Halar. Prospect of Allied Chemical Corporation, 1972 (USA).
15. Пат. США 2392378, 1946.
16. Chem. Ind., 1971, v. 23, № 9, p. 631; Europlastics, 1973, v. 46, № 1, p. 21—22.
17. Sibilia J. P., Roldan L. G., Stevens J. P. e. a. J. Polym. Sci., 1972, A2, v. 10, p. 549—563.
18. Пат. США 3767634, 1973.
19. Schimori M. Macromol. Chem., 1969, v. 124, p. 143—151.
20. Франц. пат. 1317141, 1962.
21. Франц. пат. 1493391, 1967.
22. Manno P. J. Nucleonics, 1964, v. 22, № 9, p. 72—76.
23. Colombo P., Steinberg M., Chapman R. N. J. Polym. Sci., 1963, B, v. 1, № 8, p. 435—436.
24. Tabata V., Fujikawa J., Oshima K. J. Macromol. Sci., 1971, v. A5, № 5, p. 831—842.
25. Франц. пат. 2074835, 1970.
26. Colombo P., Steinberg M., Maccia D. J. Polym. Sci., 1963, B, v. 1, p. 483; Steinberg M., Colombo P. Industrial Uses of Large Radiation Sources. Vienna, 1963, v. 1, p. 121.
27. Гальперин Е. Л. Высокомол. соед., 1975, т. Б17, № 11, с. 803—807.
28. Цветкова А. И., Тарутина Л. И., Дунаевская Ц. С. и др. Высокомол. соед., 1969, т. 11, № 12, с. 885—888.
29. Chem. Eng., 1974, v. 81, № 16, p. 132; Robertson A. B. Applied Polymer Symposia, 1973, № 21, p. 89—100.
30. Mod. Plast., 1975, v. 52, № 5, p. 94; SPE J., 1973, v. 29, № 4, p. 88.
31. Skrypa M. J. e. a. Soc. Plast. Eng. Tech. Pap., 1972, v. 18, № 2, p. 659—668.
32. SPE J., 1973, v. 29, № 7, p. 66.
33. Mod. Plast. Intern. J., 1971, v. 1, № 10, p. 36; Plast. World, 1971, v. 29, № 9, p. 82.
34. Пат. США 2559752, 1951.
35. Пат. США 3759883, 1973.
36. Брук М. А., Абкин А. Д., Хомиковский П. М. и др. ДАН СССР, 1964, т. 157, № 6, с. 1399—1402.
37. Iwasaki M., Aoki M., Okuhara K. J. Polym. Sci., 1957, v. 26, № 112, p. 116—120.
38. Conroy M. E., Robb L. E., Wolf D. R. e. a. Rubb. World, 1954, № 9, p. 661.
39. Англ. пат. 742907, 1956; 783933, 1957.
40. Франц. пат. 1485420, 1967.
41. Пат. США 2752332, 2752331, 1956.
42. Пат. США 3163628, 1964.
43. Пат. США 2878196, 1959; 3072590, 1963.
44. Англ. пат. 1031849, 1966.
45. Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М., «Химия», 1966. 235 с.
46. Гилинская Н. С., Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С. «Каучук и резина», 1968, № 4, с. 2—5.
47. Веселовская Л. Н., Дунаевская Ц. С. «Каучук и резина», 1974, № 10, с. 10—12.
48. Лещенко С. С., Карпов В. Л., Каргин В. А. Высокомол. соед., 1963, № 5, с. 953.
49. Дунаевская Ц. С., Черешкевич Л. В., Наумова З. К. и др. Пласт. массы, 1970, № 5, с. 18—22.
50. Adams G. C., Stein R. J. J. Polym. Sci., 1968, A2, v. 6, p. 31—61.
51. Каргин В. А., Берстенева З. Я., Калашникова В. Г. ДАН СССР, 1966, с. 166, с. 871.
52. Зеленкова Т. Н., Дунаевская Ц. С., Тарутина Л. И. и др. Пласт. массы, 1973, № 5, с. 51—53.
53. Райт В. В. «Химия и технология полимеров», 1961, № 3, с. 88—104.
54. Кузьминский А. С., Федосеева Т. С., Махлис Ф. А. В кн.: Радиационная химия эластомеров М., «Наука», 1973, с. 323.
55. Фторполимеры. Под ред. Л. А. Уолла. Пер. с англ. Под ред. И. Л. Кнунянца и В. А. Пономаренко. М., «Мир», 1975. 448 с.
56. Schonhorn H., Sharpe L. H. J. Polym. Sci., 1965, A, v. 3, № 9, p. 3087.
57. Цаллагова З. С. Свойства и применение фторуглеродных пластиков. Л., «Химия», 1967. 96 с.
58. Шигорина И. И., Звягинцева Н. В., Егоров Б. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 4, с. 39—40.
59. Тризно В. Л., Бляхман Е. М., Бенина И. Н. и др. Пласт. массы, 1974, № 8, с. 35—36.
60. Галил-Оглы Ф. А. Журн. ВХО им. Менделеева, 1968, № 1, с. 28—30.

СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Винилиденфторид (ВДФ) легко сополимеризуется с различными мономерами. При его сополимеризации стерические факторы сомономера влияют на процесс в значительно меньшей степени, чем при сополимеризации полностью галогенированного ТФХЭ. Если в обычных условиях ТФХЭ практически не сополимеризуется с ГФП, а максимальное содержание ГФП в сополимере ТФЭ—ГФП не превышает 20% (мол.), то при сополимеризации ВДФ с ГФП удается ввести уже до 50% (мол.) [70% (масс.)] последнего [1].

При сополимеризации ВДФ с ПФ(МВ)Эф, отличающимся от ГФП наличием кислородного мостика между перфторметильной и перфторвинильной группами, сополимеры могут быть получены в широком диапазоне составов [2]. Повышенную реакционноспособность ПФ(МВ)Эф по сравнению с ГФП можно объяснить тем, что кислород, имея свободные электроны, уменьшает акцепторное действие трифторметильной группы. Практи-

Константы сополимеризации ВДФ

Мономер	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Этилен	0,08	3,1	0,248
Винилиденхлорид	0,011	52	0,572
Винилфторид	$0,17 \pm 0,03$	$5,5 \pm 0,5$	$0,935 \pm 0,20$
	$0,18 \pm 0,02$	$4,2 \pm 0,4$	0,75
Гексафторпропилен	2,45	0	0
Гексафторацетон	$2,6 \pm 0,1$	0	0

* Данные А. И. Андреевой.

чески в любых соотношениях сополимеризуется ВДФ и с 1,1,3,3,3-пентафторпропиленом (ПФП) [3].

Публикации о реакционноспособности ВДФ в реакциях сополимеризации весьма немногочисленны. Значения констант сополимеризации ВДФ с некоторыми мономерами приведены в табл. V.1 (см. также табл. III.1. и IV.1). Кривые состава некоторых сополимеров иллюстрированы рис. V.1. Значения констант сополимеризации ВДФ с ВФ, винилиденхлоридом свидетельствуют о статистическом характере распределения мономерных звеньев в цепях сополимера. Нулевые значения констант r_2 сополимеров ВДФ с ГФП, гексафторацетоном (ГФА) указывают на отсутствие в этих сополимерах блоков ГФП, ГФА, что подтверждается данными ЯМР. При соединении звеньев ГФА к ВДФ происходит главным образом через раскрытие двойной связи карбонила. Звенья ГФА присоединяются преимущественно атомом кислорода к CF_2 -группе, а группой $-C(CF_3)_2$ к группе $-CH_2$.

В зависимости от природы сомономера и его количества сополимеры ВДФ имеют кристаллическую или аморфную структуру. Сополимеры с сомономерами, содержащими у одного углеродного атома заместители, не отличающиеся или мало

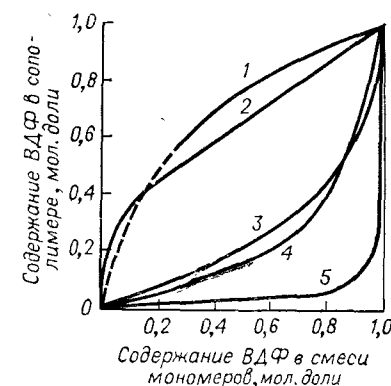


Рис. V.1. Зависимость состава сополимеров ВДФ от содержания ВДФ в смесях с различными сомономерами:

1 — гексафторпропилен; 2 — перфтор(метилвинильный) эфир; 3 — этилен; 4 — винилфторид; 5 — винилиденхлорид.

(r_1) с различными мономерами (r_2)

Условия сополимеризации			Литература
иницирующая система	среда	температура, °C	
γ-лучи	В массе	—70—0	4
»	»	—70—0	4
$V(изо-C_4H_9)_3-O_2$	Этилацетат	30	5
$(изо-C_4H_9O)ClAl(изо-C_4H_9)-VO(C_5H_7O_2)_2$	Воднораспущенная	30	5
—	—	40—60	*
—	—	—	6

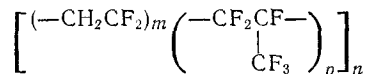
отличающиеся по размеру, — кристалличны во всем диапазоне составов. Такими являются сополимеры с ТФЭ, ТрФЭ. Сополимеры ВДФ с сомономерами, содержащими громоздкие атомы или группы [ТФХЭ, ГФП, ПФ(МВ)Эф], кристалличны при небольшом содержании сомономера и аморфны, каучукоподобны, при значительном его содержании. Чем больше объем сомономера, тем меньше требуется его для нарушения кристаллической структуры полимера. Разрушение кристаллической решетки наступает при содержании в сополимере ТФХЭ выше 25% (мол.) или ГФП выше 16% (мол.) [7].

Интересно, что характерное для ПВДФ явление полиморфизма сохраняется и у ряда сополимеров ВДФ, содержащих небольшое количество сомономера, например у сополимеров ВДФ с ТрФЭ или ТФЭ.

Сополимеры ВДФ отличаются большим разнообразием свойств. Среди них имеются пластики с различной эластичностью и эластомеры. Сополимеры характеризуются высокой термостойкостью и стойкостью к агрессивным средам в сочетании с растворимостью в обычных полярных растворителях, хорошими прочностными и невысокими диэлектрическими показателями.

Кроме сополимеров ВДФ с ТФХЭ и ТФЭ (см. гл. III и IV) большое практическое значение получили сополимеры ВДФ с ГФП, в меньшей степени сополимеры с ПФП и ПФ(МВ)Эф.

СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ



Известны сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом (ВДФ—ГФП) с содержанием последнего до 50% (мол.). Сополимеры с низким содержанием ГФП представляют собой эластичные пластики. Сополимеры, содержащие ГФП выше 16% (мол.), — каучукоподобные продукты. В СССР сополимеры ВДФ и ГФП выпускают с 1956 г. Сообщения о промышленном выпуске сополимеров в США появились в 1957 г. [1].

Получение сополимеров ВДФ—ГФП осуществляют свободнорадикальной сополимеризацией. При сополимеризации в масле процесс инициируют органическими перекисями, азосоединениями, например $\text{CF}_3\text{N}=\text{NCF}_3$ [8] или γ -излучением. Предпочтительны эмульсионные способы сополимеризации [1, 9]. Процесс проводят при 40—100°C, давлении 1—3 МПа (10—30 кгс/см²) в присутствии персульфатов, органических перекисей, редокс-систем, например системы персульфат — бисульфит. В качестве эмульгаторов применяют соли перфтороктановой или ω -гидроперфторгептановой кислот.

В соответствии с усовершенствованным эмульсионным способом сополимеризацию проводят с непрерывной раздельной подачей мономеров в соотношении, обеспечивающем получение сополимера желаемого состава. При этом соотношение мономеров, инициатора к подаваемым мономерам, температуру (80—120°C), давление, степень превращения в процессе полимеризации поддерживают постоянными. Сополимеры получают в виде латекса или крошки.

Низкомолекулярные (вплоть до жидких) сополимеры синтезируют сополимеризацией в растворителях, являющихся одновременно и агентами переноса цепи. Их можно получать и в водной среде при температурах выше 100°C в присутствии спиртов, кетонов или сложных эфиров в качестве агентов переноса цепи [10].

Растворимость сополимеров ВДФ—ГФП в кетонах и сложных эфирах позволяет определять их молекулярную массу общепринятыми методами. Однако истинные растворы сополимера типа СКФ-26 образуются только при повышенных температурах (в метилэтилкетоне при 40—50°C), при комнатной температуре происходит образование ассоциатов [11, с. 88]. Истинные растворы при комнатной температуре получаются из сополимеров с молекулярной массой ниже $2 \cdot 10^5$. Зависимость молекулярной массы от характеристической вязкости, определенная при 40°C для сополимеров с молекулярной массой $4 \cdot 10^5$, описывается уравнением: $[\eta] = 6,31 \cdot 10^{-5} M^{0,8}$. Для сополимеров марок вайтон приведены значения молекулярной массы $(1 \div 6) \cdot 10^5$. У наиболее низкомолекулярных марок она составляет несколько тысяч.

Сополимеры ВДФ—ГФП типа пластиков характеризуются невысокой степенью кристалличности, по кристаллической структуре они близки к ПВДФ. Эластомерные сополимеры аморфны, имеют глобулярную структуру. Под воздействием высоких температур происходит слияние глобул и переход к фибриллярной структуре [12].

Температура разложения сополимеров 389°C в вакууме и 375°C в среде кислорода [11, с. 91]. Механизм деструкции в основном аналогичен механизму, наблюдаемому у сополимеров ТФХЭ—ВДФ. При пиролизе происходит также образование некоторого количества фтороформа. По-видимому, связь С—С у трифторметильной группы слабее, чем связь С—С основной цепи, и во время деструкции возникают также трифторметильные радикалы [13, с. 336]. Под воздействием небольших доз γ -излучения [0,1—0,2 МДж/кг (10—20 Мрад)] сополимеры ВДФ—ГФП, аналогично сополимерам ТФХЭ—ВДФ, структурируются. Как известно, эта способность сополимеров используется в качестве одного из методов их вулканизации. Считают [13, с. 299], что изделия из сополимеров ВДФ—ГФП типа вайтон можно эксплуатировать при облучении дозами до 1—2 МДж/кг (100—200 Мрад).

С повышением содержания ВДФ повышаются прочностные показатели, снижаются эластичность и температура стеклования (рис. V.2). Электрические свойства изменяются мало. По электрическим свойствам сополимеры ВДФ—ГФП близки к ПВДФ и резко уступают ПГФП. Ниже приводится краткое описание основных разновидностей отечественных сополимеров ВДФ—ГФП.

Фторопласт-26 — пластик, сочетающий эластичность пластифицированного материала с высокой прочностью (табл. V.2) [14]. Соплимер стоек к концентрированным кислотам (серной, соляной), 30%-ной перекиси водорода, концентри-

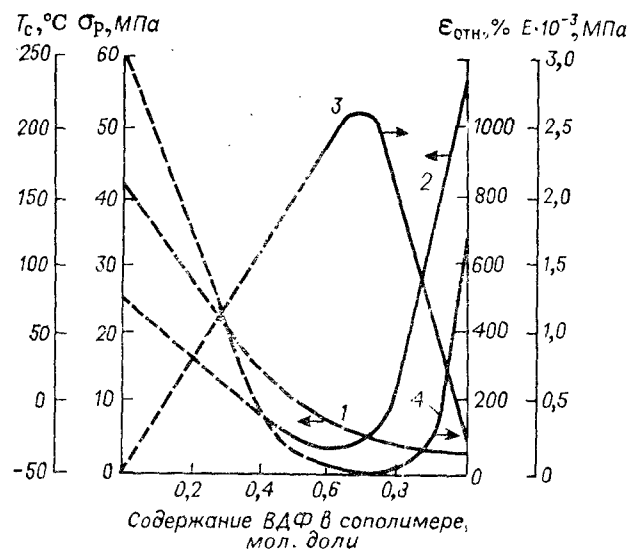


Рис. V.2. Зависимость свойств сополимеров ВДФ—ГФП от их состава:
1 — температура стеклования; 2 — разрушающее напряжение при растяжении; 3 — относительное удлинение при разрыве; 4 — модуль упругости при изгибе.

рованным растворам щелочей. Степень набухания в 98%-ной азотной кислоте после выдержки в течение 30 сут составляет 10%. Он стоек также к этиловому спирту, четыреххлористому углероду, бензину, незначительно набухает в ароматических углеводородах. В отличие от ПВДФ фторопласт-26 растворяется при комнатной температуре в сложных эфирах и кетонах. Фторопласт стоек к действию морской воды, условиям тропического климата.

Соплимер выпускают двух марок:

фторопласт-26 — для получения пленок методом полива и прессования изделий;

фторопласт-26Л — для термостойких антикоррозионных и электроизоляционных покрытий.

ТАБЛИЦА V.2

Физико-механические свойства сополимеров ВДФ — ГФП

Показатели	Фторопласт-26	СКФ-26
Плотность, г/см ³	1,79	1,83
Температура, °C		
плавления	130	—
стеклования	—40	—22
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа (кгс/см ²)	25—35 (250—350)	1,5—3,0 (15—30)
Относительное удлинение при разрыве, %	400—600	600—1 500
Модуль упругости при изгибе, МПа (кгс/см ²)		
при 20 °C	80—100 (800—1 000)	Ниже 80 (800)
при —60 °C	3 000 (30 000)	2 000 (20 000)
Твердость по Шору (шкала D)	86	44—48
Диэлектрическая проницаемость при 10 ³ Гц	12	9—10
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · см	10 ¹¹ —10 ¹²	10 ¹² —10 ¹³
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ³ Гц	0,05	0,02
Электрическая прочность при толщине 2 мм, мВ/м или кВ/мм	20—30	20—25
Температура эксплуатации, °C		
максимальная	200—250 *	250—300 **
минимальная	—60	—20—40

* Для покрытий.

** Для резины.

Сочетание термостойкости и стойкости к агрессивным средам с высокими механической прочностью и эластичностью позволяет применять фторопласт-26 в химической, электротехнической, радиотехнической и других отраслях промышленности. Его используют в виде эластичных мембран, прокладок, а также для электроизоляции проводов, получения покрытий. В пленки из фторопласта-26 упаковывают химические реактивы и ценные приборы. Пленки можно сваривать токами высокой частоты под давлением 2—2,5 МПа (20—25 кгс/см²) при смачивании свариваемых поверхностей лаком сополимера [15]. На основе пленки фторопласта-26 можно получать сульфокатионитовые мембраны МРФ-26, обладающие комплексом ценных свойств [16].

Лак из фторопласта-26 применяют также для герметизации ткани фторлон с получением латекса ФЛТ-26, предназначенной для изготовления эластичных емкостей, рукавов для транспортирования агрессивных сред. Пропитанная лаком стеклоткань СТФ-26 обладает электро- и теплоизоляционными свойствами, рекомендуется для использования в авиационной промышленности.

Эластомерные сополимеры ВДФ — ГФП выпускают под названиями: СКФ-26 (СССР), вайтон и флуорел (США), дайель (Япония). Соплимеры могут вулканизоваться как по радикальному механизму с применением перекисей, дифтордиазина, ионизирующей радиации, так и по ионному в присутствии диаминов, дитиолов [11, с. 114—148]. По комплексу свойств резины на основе этого эластомера уникальны. Наряду с выдающейся теплостойкостью они отличаются высокой стойкостью к различным топливам, маслам, кислотам и другим агрессивным средам, свето- и погодостойкостью [17].

Небольшой объем книги не позволяет осветить достижения со времени публикации работы [11] в области бурно развивающихся эластомеров ВДФ—ГФП. В нескольких словах их можно охарактеризовать, как значительное расширение марочного ассортимента, совершенствование способов получения новых (преимущественно низкомолекулярных) марок, расширение областей применения.

Основными отечественными марками являются: СКФ-26 (см. табл. V.2), СКФ-26И (латекс), более низкомолекулярные марки — СКФ-26НМ и СКФ-26ОНМ, отличающиеся высокими технологическими свойствами, улучшенной растворимостью [14]; марки Ж и П полужидкой консистенции.

Применение эластомерных сополимеров ВДФ и ГФП многообразно, в ряде случаев они являются незаменимыми материалами. Уплотнительные кольца, сальники, манжеты, диафрагмы, трубопроводы, транспортные ленты, электроизоляцию кабелей из резины на основе сополимера широко применяют в производстве химического оборудования, различных аппаратов, в машино- и автостроении, в строительстве скоростных самолетов и космических кораблей [11, с. 217—224; 17; 18]. Широкое применение находят также герметики на основе сополимера, обладающие исключительной тепло-, масло- и топливостойкостью [17].

СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ПЕНТАФТОРПРОПИЛЕНОМ

Соплимеры винилиденфторида с пентафторпропиленом (ВДФ—ПФП) получают в суспензии, эмульсии или растворе при 0—100 °С способами [3, 19], близкими к способам получения сополимеров ВДФ—ГФП. Двойные и тройные сополимеры (третий компонент — ТФЭ) в виде пластиков и эластомеров выпускают в Италии (фирма «Монтекатино—Эдисон») с 1967 г. под названием технофлон. Термопластичными и частично кристаллическими являются сополимеры с содержанием ПФП 6—15% (мол.) [19]. Соплимеры с более высоким содержанием ПФП — эластомеры.

Изделия из технофлона могут длительно работать при 230 °С, кратковременно при температурах до 300 °С.

СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ПЕРФТОР(МЕТИЛВИНИЛОВЫМ) ЭФИРОМ

Соплимеры винилиденфторида с перфтор(метилвиниловым) эфиром синтезируют свободнорадикальной полимеризацией [20]. Структура сополимеров с содержанием эфира от 8,5 до 85% (мол.) исследована методом ЯМР [2]. Характерно, что у сополимеров с содержанием 50% (мол.) и более эфира имеются блоки ПФ(МВ)Эф, в которых аномальные присоединения мономерных единиц («голова к голове» или «хвост к хвосту») отсутствуют. Соплимеры с содержанием эфира до 23% (мол.) обладают небольшой кристаллическостью и свойствами пластика. Соплимеры с более высоким содержанием эфира — эластомеры [21]. Некоторым преимуществом этих эластомеров, по сравнению с эластомерами ВДФ—ГФП, является более низкая температура стеклования ($-32 \div -40$ °С против -22 °С) при практически равноценной теплостойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dixon S., Rexford D. R., Rugg J. S. Ind. Eng. Chem., 1957, v. 149, № 9, p. 1687—1690.
2. Максимов В. Л., Долгопольский И. М., Вотинов М. П. и др. Высокомолекулярное соед., 1966, т. 8, № 4, с. 620—626; Долгопольский И. М. «Каучук и резина», 1971, № 2, с. 31—32.
3. Пат. ГДР 47573, 1966.
4. Schneider Ch., Hoesding C. I., Hummel D. O. 3d Tihany Symp. Radiat. Chem., Balatonfured Tihany, 1972, v. 1, p. 757—766.
5. Sianesi D., Caporiccio G. J. Polym. Sci., 1968, A1, v. 6, p. 335—352.
6. Максимов В. Л., Тарутин Л. И., Дрейман Н. А. и др. Высокомолекулярное соед., 1975, т. A17, № 7, с. 1585—1590.
7. Лещенко С. С., Карпов В. Л., Каргин В. А. Высокомолекулярное соед., 1963, т. 5, № 7, с. 953—959.
8. Пат. США 3047553, 1962.
9. Пат. США 2968649, 1961; 3051677, 1962; 3178399, 1965.
10. Пат. США 3069401, 3056767, 1962.
11. Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М., «Химия», 1966. 235 с.
12. Донцов А. А. и др. Высокомолекулярное соед., 1972, т. Б14, № 1, с. 3—4.
13. Фторполимеры. Под ред. Л. А. Уолла. Пер. с англ. Под ред. И. Л. Кнунянца и В. А. Пономаренко. М., «Мир», 1975. 448 с.
14. Дунаевская Ц. С., Черешкевич Л. В., Наумова З. К. и др. Пласт. массы, 1970, № 5, с. 18—22.
15. Гришелевич В. А., Мацюк Л. Н., Логинова В. И. и др. «Сварочное производство», 1971, № 10, с. 41—42.
16. Ваучский Ю. П., Рыжов М. Г., Ларин А. М. Пласт. массы, 1976, № 1, с. 39—40.
17. Галил-Оглы Ф. А. Журн. ВХО им. Менделеева, 1968, № 1, с. 28—30.
18. Kunst.-Plastics, 1971, Bd. 18, № 6, S. 248.
19. Пат. США 3178399 1965; Austral. Chem. Eng., 1967, v. 8, № 11, p. 11—12; Deutsche-Farben-Z., 1968, Bd. 22, № 11, S. 514.
20. Пат. США 2136745, 1964.
21. Фомичева М. М., Лундстрем А. М., Сидорович Е. А. и др. «Каучук и резина», 1972, № 3, с. 5—7.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Основным типом катионных ионообменных смол являются полиэлектролиты, получаемые на основе полистирол — дивинилбензольных сульфированных полимеров. В 1950-х гг. катионообменные смолы начали применяться в качестве мембран при электролизе (для очистки различных растворов) и в топливных элементах. Использование катионообменных мембран в топливных элементах химических источников тока выявило острую необходимость создания новых полиэлектролитов, обладающих высокой термостойкостью и стойкостью к окислителям. Естественно, что химики прежде всего обратились к классу фторсодержащих полимеров, известному своей непревзойденной стойкостью к химическим реагентам и высокой термостойкостью, и, прежде всего к фторированным аналогам полистиролсульфокислоты. Был разработан способ получения поли- α,β,β' -трифторстирола, его сульфирования и сшивания [1]. Оказалось, что такие катионообменные мембраны резко превосходят по термической и химической стойкости обычные мембраны и пригодны для использования их в водород-кислородных топливных элементах источников тока.

Следующим этапом в создании полиэлектролитов, способных работать в жестких условиях, явилась разработка фирмой «Дюпон» в начале 1960-х гг. полностью фторированных полимеров с сульфогруппами [2]. Уже в начале 1970-х гг. на основе перфторированных катионообменных мембран были созданы топливные элементы, эксплуатируемые более 30 000 ч при 82°C и плотности тока 130 мА/см². Кроме того, предполагается дальнейшее улучшение характеристик топливных элементов за счет повышения рабочей температуры до 150°C [3].

После опубликования первого появилось множество других патентов на синтез и сополимеризацию сульфонилфторидных мономеров с фторолефинами. Типичные перфторвинилсульфонилфториды — соединения общей формулы $\text{CF}_2 = \text{CFR}_f\text{SO}_2\text{F}$ (где R_f — фторированная группа), например:

$\text{CF}_2 = \text{CFXCFH}\text{SO}_2\text{F}$, где $\text{X} = \text{F}$ или перфторалкил (C_{1-5}) [4];

$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ [5, 6];

$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CFX}\text{SO}_2\text{F}$, где $\text{X} = \text{F}$, CF_3 [6, 7];

$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFX})_n\text{OCF}_2\text{X}'\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, где $\text{X} = \text{F}$, CF_3 ; $n = 0-12$; $\text{X}' = \text{F}$ или перфторалкил [6, 8];

$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ [6].

Наиболее предпочтительны мономеры: перфторвинилсульфонилфторид $\text{CF}_2 = \text{CFSO}_2\text{F}$ [9, 10] или же перфторвиниловый эфир сульфонилфторида $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ [11, 12]. Наибольший интерес представляет мономер $\text{CF}_2 = \text{CFSO}_2\text{F}$, так как можно получить полимер с наибольшим числом сульфонилфторидных групп, однако основное преимущество отдается второму мономеру. Оказалось, что перфторвинилсульфонилфторид обладает малой активностью вследствие стерических препятствий из-за объемной группы $-\text{SO}_2\text{F}$, а мономер же, содержащий рядом с винильной группой эфирный кислород, легко сополимеризуется с тетрафторэтиленом. Первый мономер образует тройные сополимеры с C_2F_4 (или $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$) и этиленом и легко сополимеризуется с CH_2CF_2 . Однако такие полимеры обладают пониженными термо- и химической стойкостью по сравнению с перфтораналогами из-за возможности отщепления HF *.

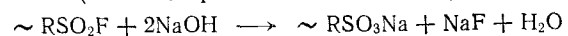
Использование мономеров с сульфонилфторидными группами, а не кислотными, позволяет легче достичь требуемой молекулярной массы полимера. Кроме того, такие полимеры можно рекомендовать для получения пленки экструзией.

Сополимеризация перфторвинилсульфонилфторидов с тетрафторэтиленом может быть осуществлена в водной среде в присутствии органических и неорганических перекисей, растворимых в воде, при pH 8 или ниже и температуре не выше 110°C [7, 11, 13]. Предпочтительнее сополимеризацию проводить в среде органических растворителей, преимущественно в перфтордиметилциклобутане и перфторгептане. Если мономер жидкий при температуре полимеризации, полимеризация может протекать в среде мономера в присутствии перфторпероксидов или дифтордиамина. Температура полимеризации от -50 до 200°C в зависимости от выбранного инициатора, при использовании дифтордиамина температура 75—80°C. Давление не является критической величиной и служит в основном для контроля соотношения мономеров. В патенте [12] предложено использовать в качестве среды для полимеризации фторхлоруглероды CF_2Cl_2 , CFCl_3 , $\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$, $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ и др. Температура полимеризации при этом должна быть ниже 85°C (30—85°C), так как при более высокой температуре образуются низкомолекулярные продукты за счет передачи цепи на растворитель [11]. В качестве инициаторов предложены перекиси $[\text{X}(\text{CF}_2)_n\text{CO}-\text{O}]_2$, где $\text{X} = \text{H}$ или F , $n = 1-10$, предпочтительна перекись перфторпропионила.

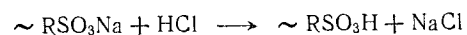
* Данные авторов.

Сополимеры тетрафторэтилена с перфторвинилсульфонилфторидами содержат от 0,2 до 50% (мол.) сульфонилафторида в зависимости от условий получения и назначения конечного продукта. В качестве третьего компонента при сополимеризации может участвовать гексафторпропилен или перфторметилвиниловый эфир. В этом случае при невысоком содержании сульфонилафторида (0,2—5%) полимер легче перерабатывается.

Сополимеры тетрафторэтилена с перфторвинилсульфонилфторидом имеют высокие диэлектрические свойства (ρ_v выше 1000 Ом·см), обладают гидрофобностью. Ионообменные свойства полимеры приобретают при специальной обработке (гидролизе) [2, 9, 11]: пленку обрабатывают водным раствором сильного основания (NaOH, органические амины):



Затем под действием сильной кислоты (HCl, H_2SO_4 , HNO_3) протекает реакция обмена катиона Na^+ на H^+ :



Количество групп сульфокислоты в полимере характеризуется по эквивалентной массе (ЭМ) — массе полимера в граммах, содержащей 1 г-экв ионов H^+ . По опубликованным данным, ЭМ сополимеров ТФЭ с простым трифторвинилсульфонилфторидом была не менее $1,4 \cdot 10^4$, что соответствует очень низкому содержанию кислоты в сополимере. ЭМ сополимеров, пригодных для ионообменных мембран, должна быть в пределах $0,9 \cdot 10^3$ — $4 \cdot 10^3$ (преимущественно $1 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^3$). Такие полимеры легко получают при сополимеризации ТФЭ с перфторвиниловым эфиром сульфонилафторида.

Механические и электрические свойства ионообменных сополимеров зависят от количества ионогенных групп в сополимере. Группы SO_3H придают полимеру способность смачиваться водой, что приводит к набуханию полимера в воде и приобретению им электропроводности.

Полиэлектролиты на основе тетрафторэтилена и перфторвинилсульфоновой кислоты находят широкое применение в различных отраслях техники как в топливных элементах химических источников тока, так и в качестве катализаторов [10] для реакций, протекающих при повышенных температурах и в агрессивных средах; например, при получении и гидролизе сложных эфиров, ацеталей, органических нитрилов, карбоновых кислот. Перфторированные электролиты в отличие от H_2SO_4 могут быть легко отделены от продуктов реакции и регенерированы. В качестве катионообменных мембран они используются для электролиза воды [14] и в других электрохимических процессах. Химическая стойкость мембран на основе сополимера ТФЭ и $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ в сравнении с мембранами, полученными прививкой стиролсульфокислоты на ПТФЭ и ПТФХЭ, дана в таблице [11].

Указанная мембрана претерпевает незначительные изменения после выдержки в течение 3 мес. при 100°C в 2М растворе CrO_3 и 3М растворе H_2SO_4 , она не изменяется при действии 5 н. раствора KOH при 100°C в течение 3 мес.

Ниже приведены свойства мембраны марки XR фирмы «Дюпон» [15]:

Плотность при 25,8°C, г/см ³	1,946
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа (кгс/см ²)	18,3 (183)
Относительное удлинение при разрыве, %	143
Модуль упругости при растяжении, МПа (кгс/см ²)	246,1 (2461)
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	150
Водопоглощение, %	18
Температура эксплуатации, °C	
максимальная	249
минимальная	—190

Химическая стойкость мембран

Мембрана	ЭМ до обработки	Потери SO_3H групп после обработки, %	Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v , Ом·см	
			до обработки	после обработки
Сополимер ТФЭ с перфторвиниловым эфиром сульфокислоты	1200	Нет	1,7	1,7
Стиролсульфокислота, привитая на ПТФХЭ	1510	98	2,2	462
Стиролсульфокислота, привитая на ПТФЭ	570	99,5	0,3	1000

Примечание. Обработка смесью 2М раствора CrO_3 и 3М раствора H_2SO_4 при 100°C в течение 24 ч.

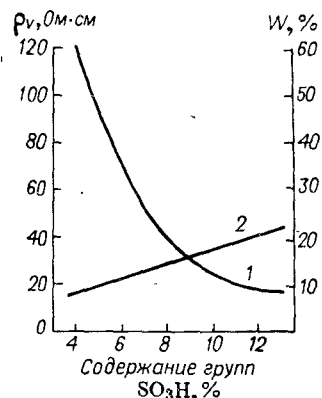
Мембраны марки XR стойки к действию кислот и оснований при повышенных температурах:

	Температура, °C
Гидроокись калия, 25—40%-ная	150
Перекись водорода	80
Азотная кислота, 70%-ная	100
Фосфорная кислота, 50%-, 85%-ная	150

Широкое применение новые перфторированные ионообменные полимеры находят в качестве мембран в электролитических ячейках при электролизе NaCl [16]. Высокая химическая стойкость перфторированных мембран в агрессивных средах, хорошие физико-химические и электрохимические показатели способствовали тому, что именно эти мембраны были использованы в полупромышленных установках для получения чистых

хлора и каустической соды за рубежом, качество которых не уступает продуктам ртутного способа производства [17]. Ионнообменная мембрана нафлон, разработанная фирмой «Дюпон» для промышленных электролизеров, используется в производстве хлора и каустической соды фирмами «Хукер», «Даймонд», «Ионикс» (США), «Асахи Кемикл» (Япония) [18—20].

Высокий выход щелочи по току (более 90%) достигается лишь при низкой концентрации получаемой каустической соды (около 10%). С целью увеличения селективности мембран и повышения их электропроводности одну сторону мембран можно обработать аминами или аммиаком по реакции $\sim\text{RSO}_2\text{F} + \text{NH}_3 \rightarrow \sim\text{RSO}_2\text{NH}_2$, а затем водным раствором щелочи



Зависимость удельного объема (1) водопоглощения (2) мембраны МФ-4СК от содержания групп SO_3H .

при нагревании и переводом $\sim\text{RSO}_2\text{NH}_2$ -групп в $\sim\text{RSO}_2\text{NHNa}$ [21]. Такие мембраны широко используют в электролизерах, причем мембрана помещается в электролизер так, чтобы сторона, где ионогенные группы находятся в сульфамидной форме, была обращена к катоду. Известны [22] мембраны из перфторированных полимеров с ионообменными группами карбоновой, фосфорной и фосфористой кислот. По сообщению фирмы «Асахи Кемикл» [23] разработана мембрана перфторкарбонового типа с высокими электрохимическими характеристиками. При получении каустической соды с содержанием NaOH 20% выход по току составляет 90%.

Ионообменные мембраны могут быть усилены путем введения таких инертных наполнителей, как асбест, ПТФЭ и др. [24].

Мембраны могут быть дублированы пористыми подложками и, что наиболее предпочтительно, тканями сетками из ПТФЭ [25].

В СССР разработана катионообменная перфторированная мембрана МФ-4СК, обладающая высокой ионной проводимостью (ρ_v менее 20 Ом·см), механической прочностью и эластичностью (рисунок) [26].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hodgdon R. B. J. Polym. Sci., 1968, A1, v. 6, № 1, p. 171—191.
2. Пат. США 3041317, 1962.
3. Nuttall L. J. Solid polymer electrolysis fuel cell report. Record 10th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., Newark, Del., 1975. N. Y., 1975, p. 210—217.
4. Пат. США 3714245, 1973.
5. Англ. пат. 1286859, 1972; пат. США 3718627, 1973.

6. Пат. США 3684747, 1972.
7. Пат. США 3560568, 1971.
8. Пат. США 3301893, 1967.
9. Пат. США 3282875, 1966.
10. Пат. США 3624053, 1971.
11. Англ. пат. 1184321, 1970.
12. Пат. США 3528954, 1970.
13. Пат. США 3635926, 1972.
14. Nuttall L. J., Fitternngton W. A. Pap. ASME, Ser. A, 1971, № 9, p. 11.
15. Mater. Plast. Elast., 1970, № 5, p. 503; Chem. Ind., 1969, v. 21, № 10, p. 666.
16. Англ. заявка 1375126, 1402920, 1975.
17. Europ. Chem. News, 1974, v. 26, № 657, p. 31—32.
18. Mittl. Chem. Forsch. Österr., 1975, Bd. 29, № 5—6, S. 248.
19. Пат. ФРГ 2260771, 1973.
20. Кагаку кодзэ, 1974, т. 18, № 1, с. 35.
21. Пат. США 3784399, 1974; 3902947, 1975; Англ. заявка 1384629, 1975.
22. Англ. пат. 1401290, 1975.
23. Maomi Seko. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devt., 1976, v. 15, № 4, p. 286—292.
24. Англ. пат. 1405957, 1975; франц. пат. 2159314, 1973; гер. Offen, 1959146; С. А., 1970, v. 78, № 18, 88804f.
25. Пат. США 3793163, 1974.
26. Панин Ю. А., Дрейман Н. А., Андреева А. И. и др. Пласт. массы, 1977, № 8, с. 7—8.

ПЕРЕРАБОТКА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

Суспензионный политефторэтилен

Высокая вязкость расплава ПТФЭ [10^{10} Па·с (10^{11} П) при 380°C] исключает переработку этого полимера обычными для термопластов способами. Для получения готовых изделий или полуфабрикатов разработаны специальные приемы переработки, которые в какой-то степени используются и в порошковой металлургии. Все известные способы переработки суспензионного ПТФЭ, несмотря на их различие, имеют сходство, сводящееся к существованию двух стадий: предварительное формование заготовки на холоду и последующее ее спекание при $365\text{--}385^{\circ}\text{C}$.

Компрессионное прессование. Обычно прессование осуществляется на гидравлических прессах, рассчитанных на давление 35 МПа (350 кгс/см^2). Для крупногабаритных заготовок используются пресса с усилием до 5 МН (500 тс.). Качественные заготовки средних и особенно больших размеров можно получить на прессах с двусторонним прессованием (рис. VII.1). В отличие от одностороннего при двустороннем прессовании матрицу формы устанавливают на нижней плите на распорке, которую удаляют после первой стадии уплотнения порошка. На второй стадии уплотнения происходит не только продвижение верхнего пуансона, но и некоторое опускание матрицы. Прессование на второй стадии доуплотняет нижние слои полимера и позволяет получать блоки с большей однородностью.

В зависимости от насыпной плотности ПТФЭ высота формы должна быть в 3,5—7 раз больше высоты отпрессованной заготовки. Поэтому иногда используют специальные наставки к матрице. Радиальный зазор между матрицей и пуансоном колеблется в пределах $0,13\text{--}0,25\text{ мкм}$ [1, с. 3]. Пресс-формы можно изготавливать из обычных малоуглеродистых сталей, поверхность формы необходимо отполировать и отхромировать. При повышенных температурах формования целесообразно использовать формы из нержавеющей стали.

Различные марки ПТФЭ должны прессоваться при различных давлениях, скоростях формования и выдержках полимера

под давлением. Обычно для чистого полимера давление составляет $25\text{--}42\text{ МПа}$ ($250\text{--}420\text{ кгс/см}^2$) и для композиций — $35\text{--}100\text{ МПа}$ ($350\text{--}1000\text{ кгс/см}^2$). Большое значение для качества изделий имеет равномерное распределение порошка в форме. Температура прессования заготовки должна быть не менее 21°C (т. е. выше температуры перехода при 19°C) и не выше 28°C . Влияние давления прессования на свойства ПТФЭ показано на рис. VII.2 [1, с. 17]. Скорость смыкания формы не должна быть слишком большой (оптимально $10\text{--}120\text{ мм/мин}$) для обеспечения удаления воздуха. Время выдержки под давлением зависит от массы и формы заготовки и составляет

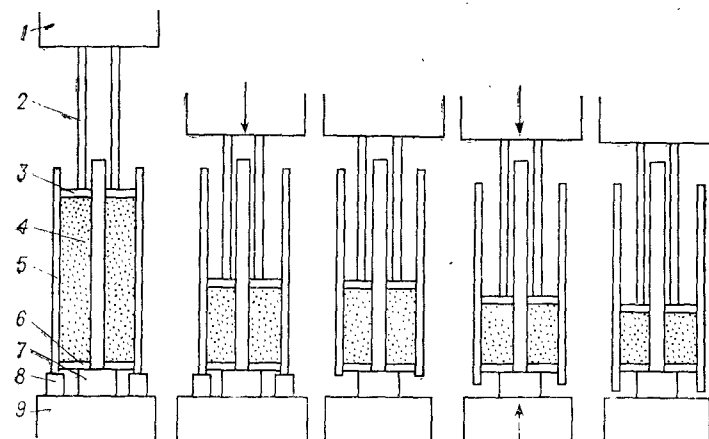


Рис. VII.1. Схема формирования заготовки двусторонним прессованием (с «плавающей» матрицей):

1—верхняя плита; 2—толкатель; 3—верхний пуансон; 4—порошок ПТФЭ; 5—матрица; 6—нижний пуансон; 7—упор; 8—подставка; 9—нижняя плита

5—30 мин. Поскольку порошок ПТФЭ легко электризуется и притягивает пыль из воздуха, помещение для прессования ПТФЭ отделяется от других стадий переработки и снабжается чистым отфильтрованным воздухом.

При свободном спекании отформованную заготовку осторожно извлекают из формы и помещают в печь для спекания. Спекание проводится при $370\text{--}385^{\circ}\text{C}$, продолжительность спекания зависит от массы заготовки и для крупных заготовок составляет несколько суток. При спекании заготовок при температурах выше 385°C снижается механическая прочность изделия, а ниже 370°C продолжительность спекания увеличивается. При спекании протекают два основных процесса. Вначале при 342°C (для исходного порошкообразного полимера) происходит плавление кристаллитов и полимер расширяется на 25%, затем при более высокой температуре частицы полимера сплавляются, и получается монолитный блок. Параметры спекания, как и прессования, зависят от свойств полимера и габаритов

изделия. Режимы формования и спекания заготовок, а также другие способы переработки фторполимеров обобщены в обзоре [2].

Для свободного спекания, как правило, используются электропечи с рабочей температурой до 450°C , с рециркуляцией воздуха и выносными электронагревателями. Печи имеют местную вентиляцию и автоматически выключаются при достижении температуры в печи 420°C . Температура печи поддерживается с точностью $\pm 5^{\circ}\text{C}$ и, как правило, регулируется автоматически по заданной программе. Размещение заготовок в печи обеспечивает максимальную турбулентность движения воздуха.

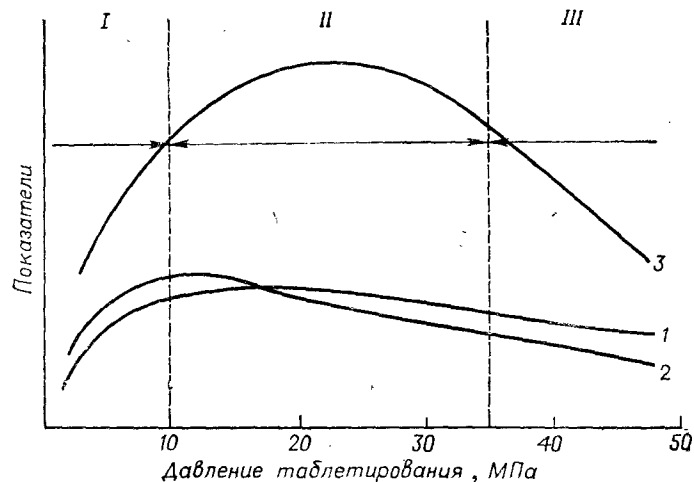


Рис. VII. 2. Зависимость свойств ПТФЭ от давления прессования:
1—разрушающее напряжение при растяжении; 2—относительное удлинение при разрыве; 3—электрическая прочность.
I—пористые образцы; II—образцы хорошего качества (рекомендуемые давления); III—образцы с видимыми микротрещинами.

Температура, при которой заготовки помещают в печь, не должна превышать 90°C (за исключением тонких изделий). При этой температуре заготовки выдерживают в течение часа. Затем температура повышается медленно ($10\text{--}25^{\circ}\text{C}/\text{ч}$) или ступенчато (с выдержкой при постоянной температуре в диапазоне $288\text{--}349^{\circ}\text{C}$). Выдержка в печи на 1 мм толщины изделия при максимальной температуре составляет примерно 5—10 мин для тонких и около 5 мин для толстостенных изделий. Максимальная температура спекания не должна превышать 382°C , что особенно важно соблюдать при спекании крупных заготовок. Оптимальные режимы спекания для конкретных марок и изделий обычно уточняют опытным путем.

Качество изделий зависит от структуры полимера, которая определяется как молекулярной массой, так и режимами

охлаждения и закалки (рис. VII. 3) [1, с. 46]. При снижении степени кристалличности ПТФЭ, достигаемом закалкой, улучшаются многие свойства, кроме жесткости и проницаемости. Однако закалка используется нечасто, так как форсирование режима охлаждения, особенно для крупногабаритных блоков, приводит к растрескиванию изделий. Рекомендуемая скорость охлаждения от 8 до $14^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ при охлаждении расплава до 200°C и $50^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ — при температурах ниже 200°C . Извлекать заготовки из печи можно при температуре не выше 90°C .

Богатый ассортимент марок ПТФЭ позволяет в большинстве случаев использовать свободное спекание отформованных заготовок, избегая спекания или (и) охлаждения под давлением. В некоторых случаях для получения изделий с минимальной пористостью, особенно из наполненных композиций, применяют охлаждение изделий под давлением (в прессе). Этот

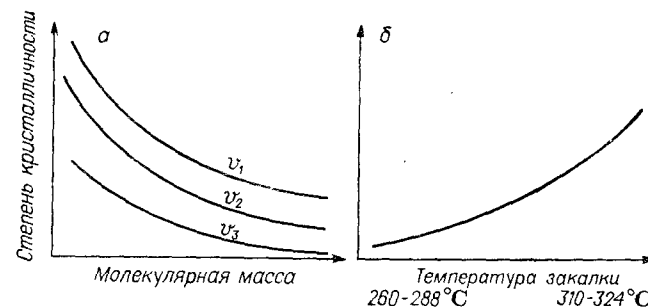


Рис. VI. 3. Зависимость степени кристалличности от молекулярной массы при различных скоростях охлаждения (а) и от температуры закалки (б).
Скорость охлаждения $v_1 < v_2 < v_3$.

способ рекомендуется для получения ровных (без коробления) листов. Снижение пористости изделий может быть достигнуто спеканием в инертной среде (азот, аргон), что также улучшает другие свойства и позволяет уменьшить давление прессования [3].

Компрессионным формованием с последующим спеканием изготавливают как непосредственно готовые изделия, так и блоки для дальнейшей механической переработки. ПТФЭ хорошо обрабатывается на всех металлообрабатывающих станках, и этим способом могут быть изготовлены самые сложные детали. Однако при механической обработке требуются значительные затраты труда и, как правило, при этом образуются большие отходы полимера. В связи с этим в последнее время создан ряд новых процессов переработки (и оборудование), свободных от указанных недостатков. Все же механическая обработка широко используется при переработке ПТФЭ. Этим способом изготавливают листы и пленки из ПТФЭ, применяемые в электротехнической, химической и других отраслях промышленности. Для электроизоляционных назначений используют блоки высотой

до 300 мм и толщиной стенок 75—110 мм. Листы и пленки для химической промышленности строгают из заготовок высотой 1200 мм и толщиной стенок до 175 мм, масса таких заготовок может достигать 400 кг.

Любая токарная обработка ПТФЭ требует учета особенностей полимера. В этом полимере сочетаются пластичность и упругость, для него характерны низкая электропроводность, высокие коэффициенты термического расширения и др. Важно выбрать правильные скорости обработки. Так, оптимальная скорость обработки составляет 60—150 м/мин, а скорость подачи инструмента — 0,13—2,3 мм на оборот. При большей скорости обработки следует применять хладагент. Инструмент, особенно для получения широких пленок и листов, должен иметь специальную конструкцию. Электроизоляционную пленку можно подвергать прокатке для повышения электрической прочности. Строжкой блоков можно получать тонкие конденсаторные пленки (толщиной меньше 10 мкм).

Изостатическое прессование. Способ формирования порошкообразного ПТФЭ с помощью воздушного или гидравлического давления через эластичную мембрану позволяет изготавливать полые изделия, в том числе сложной конфигурации (рис. VII. 4). Резиновая или другая эластичная мембрана может служить либо пуансоном, либо матрицей, при этом второй элемент матрицы выполняется жестким из металла. Порошок ПТФЭ засыпается в зазор между матрицей и пуансоном, после чего под давлением он уплотняется и формируется в заготовку для спекания. Спекание заготовки проводится по описанному ранее режиму.

Изостатическое прессование приобрело особое значение после создания свободнотыпучих марок суспензионного ПТФЭ. Эти марки позволяют получать тонкие изделия (до 1 мм) и упрощать трудоемкую операцию заполнения формы порошком. Изостатическое прессование применяется для получения малых и больших сосудов, труб большого диаметра, трубной арматуры и фасонных изделий сложной формы. В конце 1960-х начале 1970-х гг. созданы новые установки для изостатического прессования, которые позволили существенно улучшить этот процесс и повысить его экономические показатели. Для ряда изделий производительность изостатического прессования значительно превышает этот показатель для других способов переработки. Давление прессования для чистого ПТФЭ составляет 28—42 МПа (280—420 кгс/см²) и до 70 МПа (700 кгс/см²) для наполненных композиций [4].

Затруднительным моментом изостатического прессования является удаление воздуха при прессовании (особенно при изготовлении толстостенных блоков), который заключен в частицах и между частицами порошка ПТФЭ. В отличие от компрессионного прессования при изостатическом процессе формование происходит по цилиндрической поверхности, а не по горизонтальной плоскости, что создает другую ориентацию частиц

полимера и приводит к существенному изменению свойств изделий. Так, строганая пленка, при изготовлении которой срезание идет параллельно поверхности прессования, имеет физико-механические характеристики, в несколько раз превышающие аналогичные показатели для пленки, полученной с помощью компрессионного прессования.

Автоматическое прессование. Создание свободнотыпучих марок ПТФЭ разрешило проблему дозирования порошка и открыло возможности разработки автоматических методов получения изделий из ПТФЭ. Этот метод наиболее выгоден при

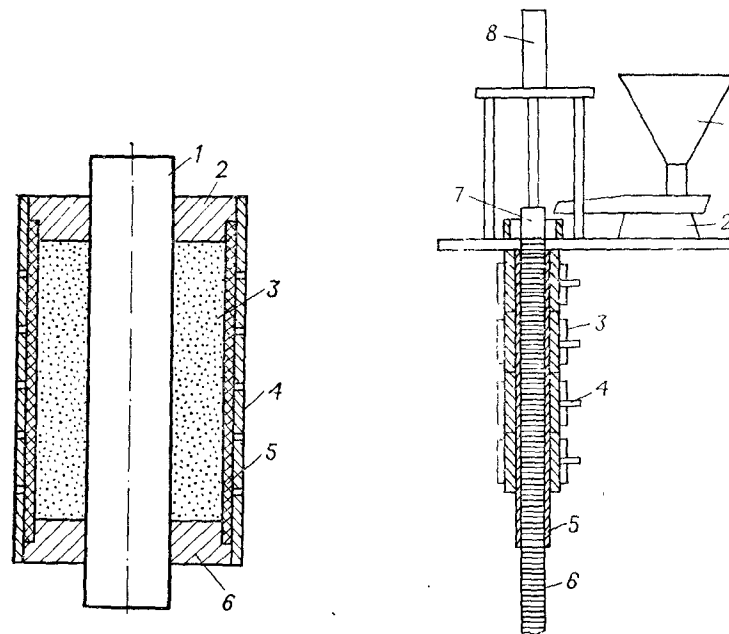


Рис. VII. 4. Схема изостатического прессования заготовки из ПТФЭ:

1—металлический стержень; 2, 6—крышки; 3—порошок ПТФЭ; 4—жесткая форма; 5—эластичная форма.

Рис. VII. 5. Схема плунжерного экструдера:

1—бункер; 2—вибропитатель; 3—нагреватели; 4—термодатчики; 5—камера спекания; 6—экструдат; 7—поршень; 8—цилиндр.

производстве большого числа некрупных изделий достаточной простой формы (кольца, втулки, подшипники, прокладки).

Автоматические пресса используются как механические, так и гидравлические мощностью до 150 кН (15 тс). Дозирующие устройства оборудуют вибропитателями. Давление, как правило, повышенное [до 100 МПа (1000 кгс/см²)] по сравнению с компрессионным прессованием, что необходимо для достижения высокой производительности.

Установки для автоматического прессования укомплектованы печами для спекания, которые могут работать в периодическом

или непрерывном режиме (печи туннельного типа). На этих установках часто перерабатывают наполненные марки ПТФЭ. Большим достоинством этого метода является отсутствие отходов ПТФЭ, что объясняется изготовлением непосредственно готового изделия и точным дозированием порошка.

Плунжерная экструзия. Плунжерная экструзия (рамэкструзия) — это непрерывный процесс получения труб, стержней, различных профильных изделий из ПТФЭ и его наполненных композиций. Плунжерный экструдер (рис. VII.5) работает в автоматическом режиме. Для плунжерной экструзии используются марки ПТФЭ, которые имеют хорошую сыпучесть. Они изготавливаются либо гранулированием порошка путем перемешивания в воде, либо спеканием ПТФЭ при 380—390 °С в течение 90 мин и последующим измельчением до частиц с размерами 0,75—1 мм [5]. Процесс экструзии осуществляется следующим образом.

Порошок ПТФЭ из бункера подается на лоток вибропитателя, с которого ПТФЭ поступает на питательную тарелку с распределительной планкой. Вращением распределительной планки порошок засыпается в верхнюю часть камеры спекания. Затем порошок движением плунжера уплотняется и проталкивается в зону спекания. Плунжер отходит в верхнее положение, и в освободившуюся зону камеры спекания вновь засыпается порошок. В зоне спекания ПТФЭ нагревается выше температуры плавления и спекается.

Камера спекания состоит из нагревательных блоков, максимальная температура которых 400 °С. Давление, возникающее в результате расширения порошка (примерно на 25%) при нагревании и особенно при плавлении полимера, способствует сплавлению частиц в монолитный блок. Величина давления определяется соотношением поверхности трения к сечению экструдера. При изготовлении труб давление экструзии наиболее высокое, что может приводить к расслоению экструдата по плоскости разделения дозировочных порций. Давление может быть изменено как за счет длины камеры спекания, так и за счет применения дорна с переменным сечением. Отношение длины к диаметру камеры спекания при изготовлении труб 40, а стержней — 80. Давление экструзии может быть снижено также использованием подвижного дорна. При производстве стержней давление экструзии может быть недостаточным для полного спекания экструдата. В этих случаях используется специальное приспособление, устанавливаемое после камеры спекания. Оно представляет собой втулку с внутренним диаметром меньше диаметра цилиндра камеры спекания. Скорость экструзии зависит от толщины или диаметра экструдата и обычно составляет 1—20 м/ч. При изготовлении тонких стержней используется многоканальная оснастка.

Плунжерной экструзией получают стержни диаметром до 80 мм, трубы диаметром до 200—300 мм и различные профиль-

ные изделия. Чаще всего эти изделия используются в электро-технической промышленности.

В промышленности применяются экструдеры в основном вертикального типа; изделия большой длины производят на горизонтальных экструдерах. Элементы экструдера, соприкасающиеся с расплавом ПТФЭ, либо хромируют, либо выполняют из хромоникелевых сплавов (ЭИ-437Б). Чистота обработки рабочей поверхности оснастки $\nabla 9$ — $\nabla 10$.

Плунжерная экструзия по сравнению с компрессионным пресованием имеет следующие преимущества:

- 1) получение изделий с большой размерной точностью, что упрощает дальнейшую обработку и снижает количество отходов;
- 2) изготовление изделий большой длины, ограничение которой диктуется только возможностями приемки изделия;
- 3) возможность получения изделий из отходов ПТФЭ.

Способ плунжерной экструзии особенно предпочтителен при изготовлении мелких и средних по величине изделий.

Другие способы. Кроме вышеуказанных способов переработки суспензионного ПТФЭ могут использоваться и другие, в том числе вторичная обработка заготовок. К ним следует отнести горячее штампование листов, получение пористых изделий, изготовление армированных пластин. Штампование проводится при 300—350 °С и давлении 15—40 МПа (150—400 кгс/см²) [6]. Недостатком изделий, полученных горячим штампованием, является потеря формы при температуре эксплуатации выше 150 °С. Специальные режимы тепловой обработки позволяют поднять эту температуру до 260 °С. Получение пористых изделий чаще всего основано на введении наполнителя, который при спекании или после удаляется растворением, возгонкой или химической обработкой [7, с. 5]. Другой способ основан на применении предварительно термообработанного и измельченного порошка. Прессуют такие порошки при давлении 45—85 МПа (450—850 кгс/см²). Пористые изделия (пористость 5—15%) можно получать из обычных порошков при пониженном давлении прессования 2,0—4,0 МПа (20—40 кгс/см²). Производство армированных пластин, употребляемых для изготовления фольгированных диэлектриков, основано на горячем прессовании стеклотканей и пленок из ПТФЭ, уложенных в чередующемся порядке. Для лучшей адгезии ПТФЭ к стеклоткани и фольге применяются пленки из термопластичных фторполимеров (например, фторопласта-4МБ). Охлаждение под давлением позволяет получать армированные пластины с ровной поверхностью.

Дисперсионный политетрафторэтилен

При переработке дисперсионного ПТФЭ, полученного эмульсионной полимеризацией, используется способность этого порошка при смешении с органическими жидкостями ориентироваться

под действием деформации сдвига. Паста, полученная из дисперсионного порошка и жидких углеводородов (C_8-C_{16}), обладает удовлетворительной текучестью, а полученный экструдат имеет достаточную прочность для дальнейшей обработки. Такой экструдат, высушенный при повышенных температурах и нагретый до $360-370^\circ\text{C}$, дает сплошные прочные изделия, форма которых подобна форме неспеченного экструдата. На этих свойствах основано получение из дисперсионного ПТФЭ труб и тонких трубок, неспеченных уплотнительных жгутов различного профиля и размеров, уплотнительной ленты и наложение изоляции при изготовлении проводов.

Дисперсионный порошок в смесителе, работающем на принципе пересыпания порошка, смешивается с бензином (легкая фракция) или другой органической жидкостью и выдерживается двое суток для обеспечения проникновения жидкости в поры порошка. Пасту, содержащую 18—22% (масс.) смазки, пресуют в таблетки при давлении 1,5—3,0 МПа (15—30 кгс/см²) [8]. Продавливание пасты через насадку приводит к получению экструдата необходимого профиля.

Экструдат имеет волокнистую структуру, легко разделяется на волокна, прочность его вдоль оси экструзии до 10 МПа (100 кгс/см²). Экструзия осуществляется под давлением около 10 МПа (100 кгс/см²) при коэффициенте сжатия (отношение сечения таблетки к сечению экструдата) 80—120 и до 120 МПа (1200 кгс/см²) при коэффициенте сжатия 2000—3000. Для высоких коэффициентов сжатия должен использоваться ПТФЭ, модифицированный небольшим количеством гексафторпропилена.

Для экструзии пасты используются пресса специальной конструкции [9, с. 63—71], состоящие из механического или гидравлического привода, экструзионного цилиндра, пуансона, дорна (для труб и трубок) и набора съемных мундштуков. Набор мундштуков и дорнов позволяет получать изделия различной формы.

При изготовлении труб экструдат высушивается горячим воздухом при $100-120^\circ\text{C}$ и подается в печь спекания с температурой $370-390^\circ\text{C}$. Аппараты для сушки и спекания могут входить в единую линию для производства изделий или быть выполнены отдельно. Как правило, для труб большего диаметра операции сушки и спекания осуществляются в отдельных аппаратах. При получении тонких трубок и при наложении изоляции все операции выполняются в одном агрегате непрерывно. Спекание труб большого диаметра проводится в стальных оправах; используются горизонтальные печи длиной до 15 м.

Неспеченный уплотнительный жгут изготавливают с использованием в качестве смазки вазелинового масла [13—17% (масс.)]. Экструзия аналогична экструзии пасты при изготовлении труб. Для особо агрессивных сред в качестве смазки могут применяться перфторированные масла (типа УПИ), а также

бензин «Галоша» [17—19% (масс.)], который после экструзии удаляется сушкой при $80-120^\circ\text{C}$. Жгут имеет волокнистую структуру и является отличным уплотнительным материалом, стойким к большинству агрессивных сред; может применяться до температуры 150°C . Для уплотнительных устройств жгуты круглого или прямоугольного сечения раздавливаются в прокладку толщиной до 0,1 мм.

Сырая каландрированная лента представляет собой двуслоноориентированную пленку из дисперсионного ПТФЭ. Ее получают путем каландрования неспеченного жгута, изготовленного, как описано выше, и содержащего в качестве смазки 20% вазелинового масла. Жгут раскатывается на валах диаметром 400 мм при $60-70^\circ\text{C}$ [9, с. 72—75] в пленку шириной до 150 мм и толщиной 45—120 мкм. Вазелиновое масло экстрагируется перхлорэтиленом или трихлорэтиленом при $80-90^\circ\text{C}$, растворитель удаляется сушкой при $80-90^\circ\text{C}$. Сырая каландрированная лента используется в качестве электроизоляционного материала для проводов и кабелей. Нанесение изоляции осуществляется путем намотки ленты на жилу и последующего спекания при $370 \pm 5^\circ\text{C}$. Таким способом можно получать самую тонкостенную изоляцию. Лента может использоваться также и для уплотнения резьбовых соединений труб. Чаще всего уплотнительную ленту получают без удаления смазки. Готовые сырая каландрированная и уплотнительная ленты поставляются в виде катушек шириной от 4 до 20 мм.

Активация поверхности изделий из политетрафторэтилена

Известно несколько методов активации поверхности изделий из ПТФЭ, из которых наибольшее значение имеют химическая обработка [10, с. 124] и обработка электрическим разрядом [11, 12]. Предпочтителен метод обработки ПТФЭ растворами натрия в аммиаке или тетрагидрофуране или дисперсией натрия в органическом растворителе. Химический метод обеспечивает наиболее высокую адгезию к фторопласту обычно применяемых адгезивов и широко используется в технике.

Однако химический метод из-за применения металлического натрия представляет большую опасность и требует особой осторожности. Хорошую адгезию к адгезивам обеспечивает метод активации пленок из ПТФЭ тлеющим разрядом [13, с. 21—29]. Метод основан на деструкции ПТФЭ на поверхности изделия в результате бомбардировки электронами с образованием свободных радикалов, которые в дальнейшем переходят в присутствии воздуха в устойчивые перекисные радикалы, придающие поверхности ПТФЭ хорошую адгезию к адгезивам [14, 15].

В отличие от химической обработки при действии тлеющего разряда практически не образуется двойных сопряженных связей, и полимер не приобретает коричневую окраску. Глубина

обработки меньше 1 мкм. Обработка материала происходит в момент прохождения его между двумя параллельными электродами, на которые подается переменное напряжение частотой 50 Гц. Оптимальное остаточное давление воздуха в вакуумной камере, где происходит обработка, 19,95 Па (0,15 мм рт. ст.). Разрядный ток и напряжение зависят от остаточного давления и обычно составляют 0,4—0,6 А и примерно 1000 В соответственно. Продолжительность обработки 20 с обеспечивает адгезию 20—40 кН/м. Адгезионные свойства пленок, обработанных тлеющим разрядом, сохраняются неизменными в течение 7 лет при хранении в комнатных условиях. Адгезия снижается в два раза при прогреве материала при 200 °С в течение 200 сут.

Для активации тлеющим разрядом разработаны установки, позволяющие обрабатывать пленки и другие рулонные материалы из фторопластов шириною до 800 мм.

Сварка политетрафторэтилена

Основным методом сварки ПТФЭ является контактно-тепловая сварка прессованием. Это обусловлено высокой вязкостью расплава ПТФЭ и приводит к серьезным затруднениям при необходимости сварки сложных изделий. Пленки толщиной 40—200 мкм обычно сваривают при 370—380 °С и избыточном давлении 0,02—0,04 МПа, время выдержки сварного шва под давлением 5—10 мин [17, с. 83]. Прочность сварного шва при расслаивании составляет около 70—80% прочности основного материала, по прочности на сдвиг сварные швы равноценны несваренной пленке.

Сварка листов, пластин и подобных изделий должна выполняться в сварочном приспособлении, обеспечивающем нагрев, сварку и охлаждение под давлением. Особое значение для сварки толстых изделий имеет качество подготовки поверхности под сварку. Необходимо также обеспечить тесный контакт по всей площади сваривания. Известны способы сваривания ПТФЭ с применением теплостойких пленок из термопластичных фторопластов, которые при нагревании плавятся и обеспечивают адгезию между свариваемыми элементами на уровне 80—90% от когезионной прочности ПТФЭ. В качестве таких полимеров используются сополимеры ТФЭ—ГФП (фторопласт-4МБ) и ТФЭ—ПФ(ПВ)Эф (тефлон-РФА).

Переработка отходов ПТФЭ

Многие способы переработки ПТФЭ связаны с получением значительных количеств отходов. Так, механическая обработка на станках может приводить к получению отходов (в количестве до 40% от перерабатываемого ПТФЭ) в виде стружки, лент, остатков заготовок. Основные методы переработки отходов ПТФЭ заключаются в измельчении их до частиц с размерами

менее 1000 мкм и последующем спекании под давлением. При спекании в замкнутой форме или под давлением могут быть использованы частицы размером 500—1000 мкм. Качество таких изделий значительно ниже качества изделий из исходного (первичного) ПТФЭ, например механические показатели в 2—3 раза ниже. Для получения из отходов изделий высокого качества необходимо проводить измельчение до частиц размерами 100 мкм и менее.

Измельчение отходов обычно осуществляют в две стадии. Вначале на грубых ножевых мельницах получают гранулы размером 2—5 мм, затем на мельницах типа ИПР измельчают до порошка с размером частиц 500—1000 мкм или на специальных мельницах (вихревые, струйные) получают порошок с размером частиц 20—100 мкм. ПТФЭ очень трудно поддается тонкому измельчению, поэтому необходимо проводить процесс при температуре около 0 °С и ниже и эффективно отводить тепло, выделяющееся при помоле. В работе [15] описан следующий способ измельчения отходов ПТФЭ. Регенерируемый материал подается потоком воздуха при давлении до 7 МПа (70 кгс/см²) и сверхзвуковой скоростью в камеру с мишенью из карбида вольфрама. В результате адиабатического расширения воздуха ПТФЭ охлаждается и дробится на частицы неправильной формы размером около 20 мкм. Этим способом можно перерабатывать отходы чистого и наполненного ПТФЭ. Измельчение при низких температурах также дает возможность получить порошок с частицами размером 30 мкм [16].

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Все промышленные фторсодержащие полимеры, за исключением ПТФЭ, являются термопластичными полимерами и относятся к числу так называемых «плавких» фторопластов. Вязкость расплава при температуре переработки термопластичных фторсодержащих полимеров (ТФП) находится в пределах $10^3 \div 10^5$ Па·с (10^4 — 10^6 П) (табл. VII.1), что позволяет перерабатывать их всеми общепринятыми для обычных термопластов способами. Однако при переработке ТФП необходимо учитывать ряд факторов.

1. Температура плавления и перехода в вязкотекучее состояние у ТФП выше, чем у обычных термопластов, что обуславливает более высокую температуру переработки этих полимеров. Температура переработки отдельных видов ТФП тем выше, чем выше их температура плавления (см. табл. VII.1) и находится в пределах от 200—225 °С для ПВДФ и до 380—430 °С для сополимеров ТФЭ—ГФП и ТФЭ—ПФ(АВ)Эф.

2. Несмотря на высокую термостойкость ТФП, при температуре их переработки выделяются небольшие количества агрессивных летучих продуктов, основными компонентами которых являются газообразные HF и HCl (для ПТФХЭ и его

Тепловые и реологические характеристики ТФП

ТАБЛИЦА VII.1

Фторосодержащий полимер	Температура плавления, °С	Температура разложения, °С, более	Вязкость расплава		Показатель текучести расплава при температуре, °С	Температура потери прочности *, °С	Потеря массы		Температура переработки, °С	Усадка, %
			при температуре, °С	Па·с (П)			при температуре, °С	%		
ПТФХЭ	208—210	320	260	10^5-10^6 (10^6-10^7)	270	240—320	270	0,05—0,12	250—300	0,2—0,4
ПТФХЭ (фторопласт-3М)	170—190	320	260	10^4-10^5 (10^5-10^6)	260	250—320	270	0,1—0,3	230—260	—
ПВДФ	170—180	350	240	10^3-10^5 (10^4-10^6)	220	170—240	275	0,3—1,2	200—250	2
ПВДФ (фторопласт-2М)	160—165	350	240	10^3-10^5 (10^4-10^6)	220	165—240	275	0,2—0,5	190—215	2
ПВФ	190—198	220	210	10^3-10^5 (10^4-10^6)	220	200—235	220	0,5—1,0	165—175 ^{3*}	2,5—4
ТФЭ—ГФП	270—290	380	300	10^3-10^5 (10^4-10^6)	370	265—320	300 ^{4*}	0,05—0,25	300—380	1—2
ТФЭ—ПФ(АВ)Эф	300—310	350	380	10^3-10^5 (10^4-10^6)	—	260—300 ^{6*}	370 ^{5*}	0,3—0,5	350—410	—
ТФЭ—Э	265—280	350	280	10^3-10^5 (10^4-10^6)	280	260—300 ^{6*}	275	0,2—1,2	280—340	1,5—3
ТФЭ—ВДФ (фторопласт-42ЛД, П)	155—160	360	300—330	10^3-10^5 (10^4-10^6)	300	255—280 ^{7*}	—	—	—	—
ТФХЭ—Э	210—235	310	240	10^3-10^5 (10^4-10^6)	240	225—250	275	0,1—0,8	220—280	1—2
ТФХЭ—ВДФ (фторопласт-32Л)	105	320	210	10^5-10^6	210	—	270	0,5—1,0	210—260	—
							270	0,1—0,8	130—270	—

* При нагрузке 2,42 кПа [26, с. 29].

** Прогрев в течение 5 ч.

*** Без растворителя (модифицированный ПВФ), в растворителе 120—175 °С.

* Прогрев в течение 3 ч.

* Прогрев в течение 1 ч.

* При нагрузке 40 кПа (фторопласт-40Ш).

* При нагрузке 2,42 кПа (фторопласт-40ЛД).

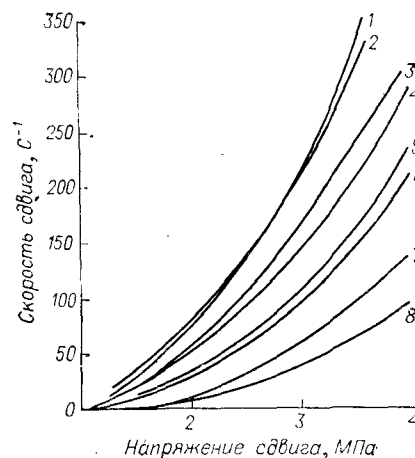
сополимеров). Они вызывают коррозию оборудования в местах контакта ТФП с формующими частями, если они изготовлены из обычной стали.

3. Вязкость расплава большинства ТФП с высокой температурой плавления выше вязкости расплава обычных промышленных термопластов и в ряде случаев может быть снижена только при температурах, граничащих с температурой разложения материала. Ньютоновский режим течения этих ТФП, т.е. пропорциональная зависимость между скоростью деформации сдвига $\dot{\gamma}$ и напряжением сдвига τ (рис. VII.6) [18, с. 10], достигается только при определенных условиях формования. Критическая скорость сдвига у некоторых, особенно перфторированных, ТФП ниже, чем у обычных промышленных термопластов.

Рис. VII.6. Кривые течения ТФП и других полимеров (снятые на экструзионном реометре):

1 — полипропилен (240 °С); 2 — фторопласт-30 (260 °С); 3 — полиэтилен — высокой плотности (270 °С); 4 — фторопласт-2М (220 °С); 5 — пентапласт (200 °С); 6 — фторопласт-2 (220 °С); 7 — фторопласт-40 (280 °С); 8 — фторопласт-3М (280 °С).

Температуры экструзии для кривых течения определены по установившимся значениям: расход экструдата — давление в головке.



Исходя из вышеперечисленных особенностей ТФП, при подборе оборудования для переработки и режимов их формования должны быть предусмотрены особые требования [9].

1. Формующие части оборудования, контактирующие с расплавами ТФП (червяки, цилиндры, головки, решетки, сопла, сетки и др.), должны быть изготовлены из коррозионностойких легированных сплавов типа ХН77ТЮР (ЭИ-437Б) или 47НХМ. За рубежом для этих целей используют сплавы хастеллой, дюраникель, монель-400. Формы могут быть выполнены из стали с хромовым или никелевым покрытием. Следует отметить, что некоторые ТФП, легко формующиеся при относительно низких температурах (200—250 °С), например ПВДФ (фторопласт-2 и 2М), сополимер ТФХЭ — Э, могут перерабатываться и на обычном оборудовании, используемом для получения изделий из полиолефинов, поливинилхлорида и других термопластов, при условии недлительной эксплуатации оборудования. Для предотвращения коррозии в этом случае рабочие части оборудования

должны быть изготовлены из стали с твердохромовым или никелевым покрытием или из нитрированной стали.

2. Для получения истинного гомогенного расплава машины для формирования ТФП должны иметь несколько зон (три-четыре) пластикации с самостоятельным обогревом и охлаждением каждой зоны для точного регулирования температуры в узких пределах. Температура в зонах должна достигать 430 °С для переработки перфторированных ТФП.

3. В связи с выделением при переработке ТФП токсичных летучих продуктов оборудование должно быть обеспечено хорошо работающей вентиляцией.

4. Скорость сдвига расплава не должна превышать критического значения. При превышении критической скорости сдвига нарушается стабильность течения расплава и происходит «дробление» расплава, проявляющееся в шероховатости, шелушении, расслаивании поверхности изделия. Для исключения дробления расплава необходимо снизить скорость сдвига, уменьшив скорость движения червяка, скорость впрыска и, увеличив сечение литниковых каналов, или повысить критическую скорость сдвига, увеличив температуру расплава ТФП.

5. При переработке ТФП должны быть обеспечены форсированные режимы переработки, исключающие накопление частиц расплавленного фторопласта в рабочих зонах машин. Не допускаются перерывы или остановка машины в процессе получения изделий. После окончания работы на машине необходимо максимальное удаление из нее остатков материала. При чистке рабочих частей рекомендуется персоналу использовать шланговый противогаз марки ПШ, рабочее место для чистки отдельных частей оборудования должно быть оснащено хорошо работающей вентиляцией.

Способы переработки

Литье под давлением — это один из наиболее производительных способов для получения тонко- и толстостенных изделий с конфигурацией любой сложности. Для переработки литьем под давлением используют литьевые машины с червячной пластикацией, обеспечивающей возможность прогрева материала в зонах пластикации до 300—400 °С. Обычно используют литьевые машины серии KuASY (ГДР) с червячной пластикацией, отечественные литьевые машины с регулированием давления литья в широких пределах и с дополнительными устройствами для термостатирования литьевых форм, а также в отдельных случаях модернизированные стандартные литьевые машины. Основные технологические параметры литья под давлением приведены в табл. VII. 2 [18—20]. При получении изделий сложной конфигурации центральный и распределительный литники должны быть короткими, широкими, плоскими, с минимальной конусностью. В зависимости от условий литья, размеров и конфигу-

рации изделий литьевая усадка находится в пределах 1—2,5%. Для снижения усадки сложных изделий, например из фторопласта-42ЛД, подпитку продолжают и после впрыска, при этом форму с изделием охлаждают проточной водой под давлением. Удельное давление литья, как правило, составляет 90—150 МПа (900—1500 кгс/см²). Большое значение при литье под давлением имеет стабильность температуры формы, индивидуальной для каждого вида фторопласта.

Экструзия, так же как и литье под давлением, наиболее производительный и распространенный способ переработки ТФП. Для экструзии используют червячные экструдеры с отношением длины к диаметру червяка $(20 \div 25) : 1$. В длинных цилиндрах создается большая площадь теплопередачи и нагревание полимера происходит равномерно. Отношение длины зоны питания, транспортирования и плавления к длине зоны гомогенизации и сжатия расплава до давления, достаточного для выдавливания его через мундштук, составляет примерно 3:1. Решетка в головке экструдера способствует переводу вращательного движения расплава в прямолинейное. Необходимо регулирование частоты вращения червяка от 1 до 60 об/мин. Приспособления для приема изделий должны обеспечивать быстрое охлаждение и точную стабилизацию температуры.

Экструзией получают трубы с различным диаметром и толщиной стенок, профили, прутки, пленки, изоляцию проводов (первичную и оболочки), волокно и др. Основные технологические параметры экструзии труб из ТФП приведены в табл. VII. 3 [18—20].

Экструзию пленки осуществляют через формующие головки двух типов: плоскощелевую для получения пленки в виде ленты и с кольцевым зазором для производства рукавной пленки [50, с. 16—21]. Скорость движения вытягивающих устройств должна регулироваться в широком диапазоне, при этом необходимо предусмотреть систему быстрого охлаждения с помощью охлаждающих валиков или водяной ванны. Для экструзии применяют ТФП с более высокой вязкостью расплава, чем при переработке литьем под давлением. Температура экструзии выше температуры литья под давлением.

Выдувное формование рекомендуется для получения особенно тонкостенных изделий и изделий с большой площадью из высоковязких ТФП. Заготовки для выдувного формования готовятся при тех же температурных режимах, с теми же мундштуками и дорнами, как и для производства трубок. Давление составляет 0,1—0,4 МПа (1—4 кгс/см²), температура и продолжительность замыкания формы должны контролироваться. Способом термоформования можно изготавливать изделия из пленок на основе ТФП.

Компрессионное прессование применяют при получении толстых изделий с большой площадью (плит, блоков-заготовок, брусьев, листов) и в производстве малосерийных изделий.

Технологические параметры литья под давлением некоторых отечественных ТФП

Параметры	Фторопласт						
	4МБ	40ЛД	4ХЛД	30	3М	2	3
Температура, °С по зонам цилиндра I (загрузка) II (пластикация) в головке	260-270 270-290 290-320 150-250	250-290 290-300 290-340 120-150	240 270 280 80-120	240-250 245-255 250-260 80-120	280-290 285-295 295-300 150-150	200-210 215-220 220-230 80-120	185-200 200-205 210-220 80-110
Удельное давление литья МПа	120-150 1200-1500	110-150 1100-1500	90-120 900-1200	120 120	150-200 1500-2000	80-130 800-1300	80-110 800-1100
Время, с заполнения формы	20-120	5-20	5-30	5-10	5-30	5-15	5-10
выдержки под давлением	5-30	5-20	10-60	5-10	15-30	5-15	5-10
охлаждения в форме без давления	20-60	10-40	10-30	10-20	20-40	10-20	10-20
частота вращения червяка, об/мин	5-40	20-40	20-40	20-50	20-40	20-50	20-40

ТАБЛИЦА VII. 3

Технологические параметры экструзии труб из отечественных ТФП

Параметры	Фторопласт						
	4МБ	40Ш	30	3М	2	2М	3*
Температура, °С по зонам цилиндра I II III в головке	220-240 260-280 330-350 350-380	210-240 250-280 290-310 300-340	210-220 225-235 230-230 230-235	190-200 210-220 230-250 250-270	140-150 160-180 190-210 210-225	140-150 160-180 180-220 210-215	220-230 230-240 260-270 280-300
Степень сжатия калибра	3 8	3 3	3-5 90	3-5 20-40	2 20	2 20	2 10-20
Частота вращения червяка, об/мин	20-70	20-70	20-40	20-40	20	20	10-15

* Экструзия лент и пленок.

** Экструзия прутка диаметром 1,5 мм.

Технологические параметры компрессионного прессования ТФП приведены в табл. VII. 4 [18, 20].

ТАБЛИЦА VII. 4

Технологические параметры компрессионного прессования некоторых отечественных ТФП

Параметры	Фторопласт *						
	4МБ	40	42	3	3М	30	2, 2М
Температура формы, °С	290-310 140-250	280-300 245-255	220-230 140-150	230-250 190-200	230-260 180-190	235-260 150-170	190-220 150-160
Удельное давление прессования МПа	20 200	30 300	20-30 200-300	20-30 200-300	20-30 200-300	20-30 200-300	20-25 200-250
Время выдержки материала при температуре формы без давления **, мин	25-30	10	5-7	2,5-3,5	2,5-3,5	2-3	7-10

* Толщина 1-2 мм.

** На 1 мм толщины.

Литьевое прессование ТФП используют для получения деталей значительной массы (5 кг и более) и габаритов, а также для футерования вентилях, трубной арматуры и других изделий. Формой служит футеруемая деталь. Расплав в нее может подаваться из тигля, экструдера или из литьевого агрегата. Охлаждение проводят под давлением. Для регулирования скорости кристаллизации применяют охлаждение воздухом или водой [21, 22].

Ротационным формованием получают изделия из сополимеров ТФЭ—Э и ТФХЭ—Э. Ротационное формование осуществляют в обычных формах, например, из алюминия со стальными вкладышами, но с радиусом изгибов более 12-13 мм для получения равнотолщинных изделий с гладкой поверхностью.

Термоусадочные изделия из ТФП получают из экструзионных, выдувных или литьевых изделий (заготовок) растяжением или раздувом этих заготовок (на 50-100%) с последующей термической обработкой для восстановления первоначальных размеров и формы изделий. Для изготовления термоусадочных изделий применяют сополимер ТФЭ—ГФП (фторопласт-4МБ), сополимер ТФЭ—Э (фторопласт-40), ПВДФ (фторопласт-2 и 2М). Эти ТФП (за исключением фторопласта-4МБ) перед вытяжкой подвергают радиационному облучению, что увеличивает их способность к термоусадке и повышает прочность термоусадочных изделий [19].

Заслуживает внимания и непрерывный способ получения ламинатов с использованием ТФП. Тройной ламинат ПТФЭ—сополимер ТФЭ—ГФП—металл в виде рулонного материала

получают сплавлением пленок ПТФЭ с металлом с использованием промежуточного слоя сополимера в качестве адгезива. Прочное сцепление сополимера с прочностью на сдвиг 12,6 МПа (126 кгс/см²) получают нагреванием при температуре 315—370 °С при небольшом давлении.

Особенности переработки отдельных видов фторопластов

Сополимеры ТФЭ—ГФП и ТФЭ—ПФ(АВ)Эф вызывают наибольшие трудности при переработке из-за низких значений критической скорости сдвига (3—5 с⁻¹ для ТФЭ—ГФП). Для исключения явления дробления расплава сополимеры должны перерабатываться при низких скоростях впрыска при литье под давлением. Оборудование должно обеспечивать точность регулирования напряжения сдвига (давления впрыска) 0,3—0,4 МПа (3—4 кгс/см²), скорости сдвига (скорости впрыска) 0,05—2 с и температуры цилиндра и формы 1—2 °С [18, 23]. Литье под давлением сополимера ТФЭ—ПФ(АВ)Эф проводят при температуре расплава 340—430 °С и формы 200 °С. Экструзию этих сополимеров рекомендуют проводить при низком числе оборотов червяка [23], через широкую профилирующую щель с последующей вытяжкой до необходимых размеров экструдата. Для исключения дробления расплава можно дополнительно снижать вязкость расплава непосредственно в головке, повышая температуру в этой зоне для сополимера ТФЭ—ГФП до 405 °С.

ПТФХЭ перерабатывают при температурах, близких к температуре разложения. Поэтому необходим точный и строгий контроль за температурой и длительностью нагревания материала. При переработке должна быть исключена возможность попадания следов смазки и других органических загрязнений. Для придания изделию желаемых свойств очень важен режим охлаждения. Лучшие свойства изделий достигаются при резком охлаждении материала для максимального содержания аморфной фазы, однако при большой толщине изделий это трудно достижимо. Наиболее распространенным методом переработки ПТФХЭ является компрессионное прессование, хотя не исключаются и методы экструзии и литья под давлением.

Сополимеры ТФЭ—Э и ТФХЭ—ВДФ (фторопласт-3М) по легкости переработки изделия занимают промежуточное положение между ТФП типа сополимеров ТФЭ—ГФП, ТФЭ—ПФ(АВ)Эф и ПТФХЭ и остальными фторопластами (сополимером ТФХЭ—Э, ПВДФ). Критическая скорость сдвига сополимера ТФЭ—Э 500—1000 см⁻¹. Его перерабатывают экструзией, литьем под давлением, литьевым прессованием, выдувным и ротационным формованием, компрессионным прессованием. Из фторопласта-3М получают конструкционные изделия прессованием, пленку и трубы — экструзией.

Сополимер ТФХЭ—Э, ПВДФ (фторопласт-2 и 2М) легко перерабатывают всеми обычными для термопластов способами (литье под давлением, экструзия, выдувное и ротационное формование, прессование и др.) в любые изделия без особых ограничений. Их можно перерабатывать даже на обычном для термопластов оборудовании при условии недлительной его эксплуатации. Листовой сополимер ТФХЭ—Э особенно пригоден для изготовления изделий на вакуумных и пневматических формовочных машинах. Полые изделия (флаконы, лабораторная посуда) получают на экструзионно-выдувных автоматах при температуре формы 120—140 °С и в формующей головке 240—260 °С с последующим раздувом при избыточном давлении воздуха 0,09—0,1 МПа (0,9—1 кгс/см²). Продолжительность цикла 25—40 с [20]. Для получения термоусадочных трубок из ПВДФ его гранулируют при 225 °С и экструдируют в трубки при 265 °С. Для этой цели используют также смесь ПВДФ с 0,5—3% сшивающего агента, например триаллилцианурата. Полученные трубки облучают небольшой дозой ионизирующей радиации 0,025—0,1 МДж/кг (2,5—10 Мрад) для повышения термостойкости и разрушающего напряжения при растяжении.

Сополимер ТФЭ—ВДФ (фторопласт-42) наиболее пригоден для производства конструкционных изделий и футерования арматуры литьем под давлением [21, с. 133]. При литье фторопласта-42 в чугунную арматуру ее предварительно нагревают до 200—250 °С, что позволяет применять давление литья не более 60 МПа (600 кгс/см²).

ПВФ занимает особое место в ряду ТФП при переработке. Температуры его переработки и разложения очень близки (см. табл. VII.1), и оказалось необходимым разработать специальные методы экструзии ПВФ в пленку. Для существенного снижения температуры экструзии в ПВФ вводят латентные растворители, например диметилфталат, дибутилсебадинат. Температура экструзии (120—175 °С) должна быть ниже температуры кипения латентного растворителя во избежание образования пузырей в пленке. Растворитель удаляют в процессе экструзии и сушки пленки. Пленку ориентируют в продольном и поперечном направлениях. В отсутствие растворителя можно экструдировать только модифицированный ПВФ. Полимер должен иметь более низкую вязкость расплава и содержать смазку, например воск полиэтиленовый или полиэфирный [1,5—2% (масс.)], и термостабилизирующие добавки (обычно такие же, как при переработке ПВХ).

Механическая обработка, сварка и склеивание

Все ТФП легко подвергаются механической обработке: сверлению, распиливанию, фрезерованию, токарной обработке, нарезанию резьбы и др. Все они способны свариваться. Необходимую температуру сварки достигают подачей горячего воздуха или

инертного газа. Пленки ТФП можно сваривать с помощью ультразвуковых и электрических импульсов [24].

Для склеивания большинства ТФП с металлическими поверхностями требуется предварительная обработка поверхности полимера для последующего нанесения термостойкого клея. Для сополимеров ТФЭ — ГФП, ТФЭ — Э обработку поверхности изделия проводят теми же методами, которые применяются для ПТФЭ (см. стр. 193). Склеивание ПТФХЭ осуществляют с помощью ненасыщенных аминсоединений в комбинации с клеем, например аминоаллилметакрилатом [25, с. 257]. Пленки и листы фторопласта-3М склеивают эпоксидными клеями без предварительной обработки поверхности.

Пигментирование

Для получения окрашенных в различные цвета изделий из ТФП применяют сухое смешение порошка полимера с термостойкими пигментами, например двуокисью титана, кадмием красным или желтым, хромом зеленым и другими, или с концентратом пигмента (порошок полимера, содержащий до 20% пигмента), а также введение пигмента в процессе формования изделий из гранул полимера.

Вторичная переработка

ТФП могут подвергаться вторичной многократной переработке с учетом чистоты получаемых материалов и их молекулярной массы после повторной переработки. Большинство ТФП за время короткого цикла переработки не успевают существенно изменить молекулярную массу в результате процессов сшивания или деструкции. Поэтому при переработке ТФП практически нет отходов производства.

При переработке ТФП необходимо строго руководствоваться всеми положениями, правилами техники безопасности и инструкциями для каждого конкретного вида ТФП и типа переработки.

СУСПЕНЗИИ И ЛАКИ. ПОРОШКИ ДЛЯ НАПЫЛЕНИЯ

Выдающаяся устойчивость к агрессивным средам, теплостойкость, высокие антиадгезионные и электрические свойства, низкий коэффициент трения предопределили широкое применение фторсодержащих полимеров в качестве покрытий. Так как вышеуказанные свойства в наибольшей степени присущи перфторированным полимерам, нерастворимым в обычных растворителях, были разработаны специальные способы получения покрытий из суспензий, представляющих собой тонкодисперсные взвеси порошка полимера в воде или органической жидкости. Основные вопросы теории и практики получения суспензий ПТФЭ и ПТФХЭ (первых промышленных суспензий фторполимеров),

покрытий на их основе изложены в работах [25, с. 222—233, 247—256; 26, с. 153—180].

Водные суспензии фторсодержащих полимеров получают из дисперсионных марок ПТФЭ, сополимеров ТФЭ с ГФП, этиленом (фторопласт-4Д, 4МД, 40Д соответственно), имеющих шарообразную форму и небольшой размер частиц. Нестойкие водные дисперсии ПТФЭ с концентрацией около 20%, образующиеся в процессе полимеризации, сразу же после полимеризации стабилизируют введением неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ), например ОП-7 [27], образующих на каждой частице полимера защитные оболочки.

Стабилизированную суспензию концентрируют до содержания сухого вещества 50—60%. Концентрирование (седimentацию) проводят в поле гравитационных сил при центрифугировании или электродекантации. Центрифугирование осуществляют на специальных центрифугах с частотой вращения вала до 10 000 об/мин. Пептизацию (восстановление суспензии из осадка) осуществляют добавлением при перемешивании дистиллированной воды в количестве, необходимом для образования суспензии заданной концентрации. Полная пептизация осадка в концентрированную стабильную суспензию происходит при содержании ОП-7 в суспензии 5—6% (масс.) и концентрации осадка, не превышающей 76—80% дисперсной фазы. С целью придания способности смачивать спеченный полимер в суспензию добавляют дополнительное количество ПАВ до общего содержания 9—12% от массы полимера [26, с. 175—177].

Получение суспензий электродекантацией осуществляют в сосудах (электродекантаторах), разделенных диафрагмами, помещенными между электродами. Частицы полимера, несущие электроотрицательный заряд, осаждаются на стенках диафрагм (через которые проходит электрический ток) и постепенно опускаются на дно. Повышения концентрации суспензий достигают постоянным выводом дисперсионной среды из верхней части сосуда и концентрированной суспензии из нижней части [25, с. 222—223]. Коллоидные характеристики суспензии фторопласта-4Д описаны в работе [27].

Неводные суспензии ПТФХЭ, сополимера ТФЭ — Э (фторопласта-40Д) и других полимеров получают, измельчая полимер в дисперсионной среде на коллоидной, шаровой или других мельницах. В качестве дисперсионной среды применяют спирты или их смеси с другими органическими жидкостями. При размоле агрегаты полимерных частиц, имеющие обычно неправильную форму, разрушаются на мелкие, в основном шарообразные, частицы и агрегаты. Размол проводят до достижения определенных значений тонины помола и фракционного (по размеру частиц) состава, устанавливаемых опытным путем. Для получения качественных покрытий суспензия ПТФХЭ должна содержать 60—70% частиц размером до 0,5 мкм, остальное

количество составляют агрегаты размером от 0,5 до 5—10 мкм. Суспензии на основе фторопласта-4Д и 40Д имеют размер частиц 0,06—0,4 мкм, фторопласта-4МД, 2-СД, 2М-СД — 0,2—0,3 мкм. Важными характеристиками являются также концентрация и вязкость суспензии. При равной концентрации толщина однослойного покрытия тем выше, чем больше вязкость суспензии. Так как толстые слои легко растрескиваются — для каждой суспензии подбирают оптимальную вязкость.

Неводные суспензии фторсодержащих полимеров отличаются хорошей смачивающей способностью, применяются преимущественно без добавления ПАВ. Они более технологичны при получении покрытий окунанием, с помощью кисти или пульверизатора. Водные суспензии менее пожароопасны. Они также более удобны при получении покрытий и для пропитывания материалов машинным способом.

Суспензии ПТФЭ выпускают четырех марок:

4Д — для производства покрытий, свободных и армированных пленок, фольгированных диэлектриков, эмалированных проводов;

4ДВ — для получения волокна;

4ДП — для изготовления покрытий и пропитывания самосмазывающихся подшипников, набивочных шнуров;

4ДПУ — для пропитки углеграфита.

Основные марки суспензии фторопласта-3:

СК (спиртовая с добавкой ксилола) и СВ (спиртовая с добавкой воды и ПАВ) — для получения покрытий;

С (спиртовая) — для изготовления пленок.

На основе фторопласта-40Д выпускают водную и неводную суспензии.

Методика нанесения покрытий из большинства суспензий в основном одинакова. Покрытия можно наносить на металлы и другие материалы, выдерживающие высокую температуру, необходимую для сплавления. Перед нанесением покрытия поверхность изделия тщательно очищают от ржавчины, пыли и других загрязнений, острые углы и края закругляют. Для улучшения адгезии поверхность изделия подвергают пескоструйной или дробеструйной обработке, фосфатированию или оксидированию, затем тщательно обезжиривают, промывая растворителем. Пескоструйная обработка увеличивает адгезию фторсодержащих полимеров примерно в 5 раз. Повышения адгезии (и тем самым долговечности) покрытия достигают также применением в качестве грунта суспензии, содержащей тонкоизмельченную окись хрома (являющуюся одновременно и пигментом). В 30—40 раз повышает адгезию к стали добавление в суспензию ПТФЭ смеси хромовой и фосфорной кислот [20, с. 146].

У одних полимеров, например у ПТФХЭ, адгезионная прочность покрытия зависит от режима охлаждения изделия после термообработки, у других, например у фторопласта-40Д, не зависит.

Суспензию на поверхность изделия наносят методами окунания, полива или распыления с помощью пульверизатора (краскораспылителя типа КРУ-1, КРУ-10 и др.). Покрытие, нанесенное одним из указанных методов, сушат на воздухе или в термостате, при этом в высохшем слое не должно быть затеков и трещин. Высохшее покрытие сплавляют в печи при температуре, определяемой температурами плавления и текучести полимера (табл. VII.5). Для перекрытия дефектов и достижения необходимой толщины наносят несколько слоев суспензии последовательно, подсушивая и сплавляя каждый слой. После сплавления последнего слоя покрытие, в случае необходимости, подвергают термообработке, затем охлаждают на воздухе или подвергают закалке холодной водой, которая повышает эластичность и адгезию покрытия. Толщина покрытия определяется его назначением. Для получения антиадгезионного и антифрикционного покрытий из ПТФЭ достаточна толщина 20—30 мкм, для электроизоляционного — 100 мкм. Для защиты от коррозии толщина покрытия должна быть не менее 100 мкм, а в случае сильно корродирующих сред 200—400 мкм.

Для получения толстослойных покрытий существуют усовершенствованные способы, позволяющие наносить слои толщиной 50—125 мкм каждый [28]. Один из таких способов заключается в добавлении к суспензии ПТФХЭ небольших количеств фторуглеродной жидкости № 12, оказывающей пластифицирующее действие на полимер. Введение этой жидкости предотвращает растрескивание при получении толстого слоя (40—55 мкм), способствует быстрому сплавлению частиц полимера в сплошную пленку. Однослойное без трещин покрытие из ПТФХЭ толщиной до 125 мкм можно получать применением в качестве дисперсионной среды вещества с температурой кипения, близкой к температуре плавления полимера, например хлорированного дифенила. При этом испарение растворителя и сплавление полимера происходят одновременно и полимер не проходит через порошкообразную стадию. Такое же однослойное покрытие можно получать и при применении дисперсионной среды, состоящей из смеси кетона, ароматического углеводорода и хлорированного дифенила.

Применение в качестве дисперсионной среды смеси летучего и высококипящего растворителей положено и в основу получения суспензий из фторопласта-2 и 2М (2-СД и 2М-СД соответственно). В данном случае дисперсионная среда состоит из смеси спирта и ДМФА [20, с. 196—197]. Методика нанесения покрытий из этих суспензий несколько отличается от обычной. Каждый слой суспензии подсушивают на воздухе до состояния влажного геля. Первый слой сплавляют при $250 \pm 20^\circ\text{C}$, последующие — при $85\text{—}90^\circ\text{C}$, затем все покрытие прогревают при $250 \pm 20^\circ\text{C}$. Растворяющую смесь, состоящую из низко- и высококипящих растворителей, применяют и в суспензии ПВФ.

Режимы нанесения покрытий из суспензий

Показатели	Суспензии на основе фторопласта					
	4Д, 4ДП	4МД	40Д	ЗСК; ЗМСК	30	2-СД; 2-МСД
Дисперсионная среда	Вода	Вода	Вода	Спирт+кси- лол	Спирт	Спирт + ДМФА
Концентрация, %	50—60	50—60	50—60	22—33; 26—36	20—25	Не менее 14
Температура сушки, °С	Не более 100	Не более 100	20—120	20—80	20—80	18—25
Температура сплавления **, °С	360—380	250—280	260—280	250—275	220—240	230—270
Толщина, мкм одного слоя покрытия	10—20 20—100	10—20 100	10—12 100—200	10—55 100—400	10—20 100	20 20—100
Охлаждение после нанесения покрытия	Воздушное	Воздушное	Воздушное или закалка	Быстрая закалка **	Воздушное или закалка	Быстрая закалка
						Ацетон + диметил- фталат + этилцел- лозольн

* Вязкость в секундах.

** Продолжительность прогрева для сплавления одного слоя 10—20 мин без учета времени, необходимого для нагревания самого изделия. Общая продолжительность прогрева устанавливается опытным путем, зависит от толщины, формы изделия и теплоемкости материала, из которого оно изготовлено.

*** Для фторопласта-3М возможно и воздушное охлаждение.

Покрытия на основе ПВФ получают также из пластизольей, представляющих собой дисперсии полимера в жидком нелетучем пластификаторе, растворяющем полимер при температуре выше 75 °С. Расслаивания полимера и пластификатора при охлаждении не происходит [20, с. 202].

В последние годы разработаны новые рецептуры и способы нанесения дисперсий фторопластов, позволившие значительно расширить области их применения. Способом электрофорезного осаждения можно получать из дисперсионного ПТФЭ свободные от трещин покрытия толщиной 127—635 мкм [29, с. 41—44] с адгезионной прочностью, превышающей 3,5 МПа (35 кгс/см²). Разработан способ нанесения суспензии ПТФЭ на поверхность, покрытую порошкообразной сталью.

Большое значение приобрели слоистые покрытия из тефлона-S (фирма «Дюпон»), содержащего кроме ПТФЭ легколетучий растворитель и связующий полимерный компонент, благодаря которому улучшается адгезия к субстрату. Композицию наносят в один слой, без грунта, но с соответствующей обработкой поверхности. Покрытия, в отличие от покрытий из одного ПТФЭ, обладают хорошими противокоррозионными свойствами (благодаря меньшей микропористости), высокой износостойкостью и стойкостью к абразивным материалам [29, с. 43—44].

Разработана композиция на основе раствора ПТФХЭ, позволяющая наносить практически бездиффузионное двухслойное покрытие. При этом продолжительность нанесения и спекания покрытия сокращается на 70 и 60% соответственно [30].

Антифрикционные лаки на основе фторопласта-4Д марок ФБФ-48Д, ФБФ-74Д, ВАФ-31 получают из растворов полимерных связующих (типа клея БФ), наполненных тонкодисперсным фторопластом-4Д [20]. Лаки наносят в 2—3 слоя (общая толщина 15—30 мкм). Покрытия из ФБФ-48Д и ФБФ-74Д сушат в течение 2—2,5 ч при 20 °С или 1—1,5 ч при 50—60 °С, отверждают при 150 °С. Покрытие из лака ВАФ-31 сушат и отверждают при комнатной температуре. Сравнительно низкая температура отверждения этих лаков позволяет наносить их не только на металлы, но и на дерево, пластмассы, ткань. По антифрикционным свойствам покрытия из лаков практически не уступают покрытиям из чистого ПТФЭ, но значительно превосходят их по адгезии и износостойкости (в 5—50 раз). Более высокой износостойкостью обладает покрытие ВАФ-31. Лаки ФБФ-48Д и ФБФ-74Д можно также применять для пропитки тканей и получения антифрикционных текстолитов.

Лаки на основе растворимых фторсодержащих полимеров, пригодные для получения высокоэффективных защитных покрытий, изготавливают из фторопласта-42Л, 32Л, 23, 26 и 4Н. Для получения лаков применяют смесь активных растворителей (кетонов и сложных эфиров) с нерастворителями (спиртами, ароматическими углеводородами). Последние вводят в количестве, не препятствующем достаточной когезии между высохшими

слоями и не ухудшающем стабильности лака в течение нескольких месяцев [31]. Вязкость лаков увеличивается с повышением молекулярной массы и концентрации полимера, также с уменьшением

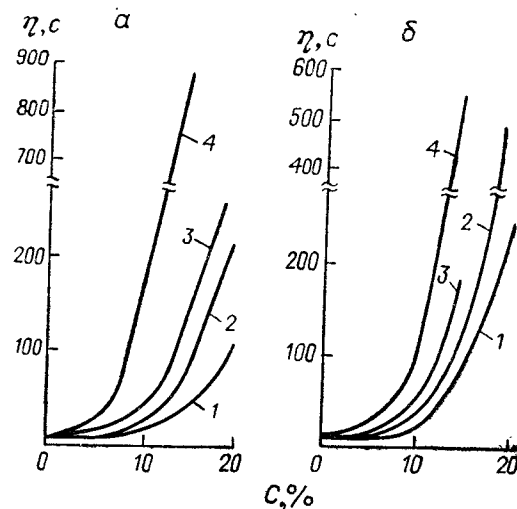


Рис. VII. 7. Зависимость вязкости растворов фторопласта-42Л в различных растворителях от концентрации и молекулярной массы ($\eta_{отн}$) полимера.

а: растворитель — ацетон; $\eta_{отн}$ — 2,1 (1); 2,5 (2); 3,0 (3); 4,2 (4); б: $\eta_{отн} = 2,5$; растворитель — ацетон (1), этилацетат (2), амилацетат (3), циклогексанон (4).

активности растворителя (рис. VII. 7, VII. 8). Лаковые покрытия из фторопластов-42Л и 32Л сушат при 25—100 °С, из фторопластов-23 и 26 при температурах не выше 50 °С. Продолжитель-

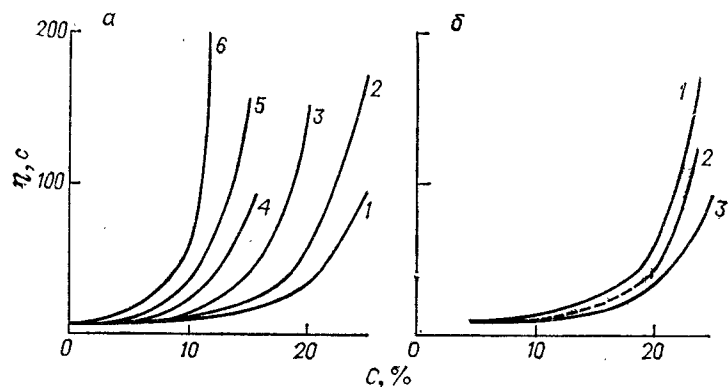


Рис. VII. 8. Зависимость вязкости лаков фторопласта-32Л от концентрации и молекулярной массы ($\eta_{отн}$) полимера.

а: растворитель — ацетон : амилацетат : циклогексанон : толуол = 25 : 40 : 10 : 25 (по массе); $\eta_{отн}$ — 1,25 (1); 1,35 (2); 1,42 (3); 1,5 (4); 1,6 (5); 1,71 (6); б: $\eta_{отн} = 1,35$; растворитель — метилэтилкетон (1); ацетон : этилацетат : бутилацетат : толуол = 20 : 15 : 50 : 15 (по массе) (2); ацетон : амилацетат : циклогексанон : толуол = 25 : 40 : 10 : 25 (по массе) (3).

ность сушки одного слоя при 20—25 °С составляет 45—60 мин, при 50—100 °С — от 30 до 45 мин. Продолжительность сушки всего покрытия — не менее 6 ч при 100 °С и до 10—15 сут при

20—50 °С [32]. Свойства покрытий в значительной степени зависят от условий их получения (табл. VII. 6).

Для улучшения адгезии и в ряде случаев для снятия внутренних напряжений покрытие после нанесения первого и последнего слоев подвергают термообработке. Повышения адгезии достигают также пескоструйной обработкой покрываемой поверхности, фосфатированием или хромированием поверхности, использованием поливинилбутирально-фосфатирующих и эпоксидных грунтов. Лаки наносят поливом, кистью, пульверизатором или машинным способом с помощью валков. Наибольшее применение получили покрытия из фторопласта-42Л и особенно из фторопласта-32Л.

Лаки на основе фторопласта-42Л (Ф-42Л) дают покрытия с высокой прочностью, влаго- и морозостойкостью, антифрикционными свойствами, стойкостью к коррозии и условиям тропического климата. Оптимальная толщина покрытия из фторопласта-42Л для защиты от коррозии 200—250 мкм. Такие покрытия стойки при 50 °С к концентрированной серной и хлорноватой кислотам, ксилолу, бензолу, этиловому и бутиловому спиртам. Вследствие значительной диффузионной проницаемости они нестойки к действию «царской водки», концентрированной азотной и плавиковой кислот [33]. Получение многослойных покрытий из лака Ф-42Л осложняется кристаллической структурой сополимера (различной скоростью набухания кристаллических участков с разной степенью дефектности) [31], приводящей к сморщиванию покрытия. Этот недостаток устраняют использованием в качестве растворителя смеси, состоящей из ацетона, этилацетата, амилацетата или бутилацетата, циклогексанона и этилцеллозольва (нерастворителя) в количествах 15, 30, 30, 10 и 15 ч. (масс.) соответственно.

Лак из фторопласта-32Л (Ф-32Л), обладающего низкой степенью кристалличности, отличается хорошими технологическими свойствами. Для получения лака наиболее широко применяют смесь ацетона, бутилацетата, циклогексанона и толуола в количествах 25, 40, 10 и 25 ч. (масс.). Лак Ф-32Л является одним из лучших влагозащитных лаков. Влагопроницаемость покрытия из него равна $0,16 \cdot 10^{-15}$ кг/(с·м·Па) [$0,08 \times 10^{-9}$ г/(ч·см·мм рт. ст.)], т. е. в 30 раз меньше, чем влагопроницаемость полиэтилена, в 40—60 раз меньше, чем влагопроницаемость эпоксидных лаков. Покрытия из лака обладают также хорошими антикоррозионными, диэлектрическими и оптическими свойствами, атмосферостойкостью. Защитное действие пленки Ф-32Л (толщиной 100 мкм) от проникновения 98%-ной азотной кислоты в 300—1000 раз выше, чем у пленки из Ф-42Л (8—30 сут против 40 мин) [31]. Покрытие хорошо отмывается от радиоактивных загрязнений.

На основе фторопласта-32Л выпускают лаки марок: ЛФ-32ЛН-1, ЛФ-32ЛН-2, СП-ФЛ-1, ФП-525 и ряд других.

Режимы получения покрытий из

Концентрация лака (при условной вязкости по ВЗ 4 за 60 с), %	Толщина одного слоя, мкм	Температура, °C	
		сушки	термообработки
Фторо			
8—12	10—20	50—100	—
8—12	10—20	50—100	150—270
8—12	10—20	50—100	150—270
Фторо			
15—25	15—30	50—100	—
15—25	15—30	50—100	150—220
15—25	15—30	50—100	150—220
Фторо			
5—20	10—25	50	—
8—15	10—25	50	220—250

* Различия обусловлены внутренними напряжениями, связанными с кристаллизацией по

Ниже приведен технологический режим получения покрытия из лака СП-ФЛ-1 методом окунания [34]:

Вязкость по ВЗ-4 при 18—23 °C, с	26
Число слоев	12—14
Общая толщина покрытия, мкм	200
Температура, °C	
сушки	18—23
обработки комплексного покрытия	270
Время, ч	
сушки каждого слоя	1
термообработки	1
Режим охлаждения	Медленное в термошкафу

Покрытие, нанесенное по данному режиму, имеет адгезионную прочность 19,5 МПа (195 кгс/см²), коэффициент диффузии 10%-ного раствора HCl при 90 °C $4,3 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Покрытия, находящиеся в контакте с такими агрессивными средами, как «царская водка», азотная кислота (концентрацией 12; 3 и 1 М), серная, соляная, уксусная и щавелевая кислоты (концентрацией 1 М), едкий натр (1 М) можно эксплуатировать в течение нескольких лет [34].

Описано получение концентрированных (до 60%) лаков в гексафторбензоле сополимеров ТФХЭ—ВДФ, нерастворимых в обычных промышленных растворителях. Лаки пригодны для получения сплошных покрытий и пленок [35].

ТАБЛИЦА VII. 6

фторопластовых лаков и их свойства

Охлаждение после термообработки	Адгезия (по методу решетчатого надреза)	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа (кгс/см ²)	Относительное удлинение при разрыве, %
пласт - 42Л			
Воздушное	Плохая	23,0 (230)	0—585 *
Закалка	Удовлетворительная	27,0 (270)	500
Медленное в термо- стате	»	35,0 (350)	350
пласт - 32ЛН			
Воздушное	Удовлетворительная	26,0 (260)	280
Закалка	Хорошая	24,3 (243)	245
Медленное	»	23,4 (234)	240
пласт - 23 и 26			
Воздушное	Плохая	30,0—40,0 (300—400)	450—530
»	Удовлетворительная	20,0—35,0 (200—350)	370—450

лимера на подложке.

Лаки на основе фторопласта-26Л и 23 изготавливают с использованием растворяющей смеси, состоящей из ацетона, этилацетата, бутилацетата или амилацетата. Их можно наносить на металлы, ткани, асбест и другие материалы.

Лак из фторопласта-4НА представляет интерес для получения покрытий, сохраняющих эластичность при низких температурах, вплоть до температуры жидкого водорода.

Фторопласто-эпоксидные композиции (ЛФЭ) представляют собой лаки на основе фторсодержащих полимеров, модифицированные эпоксидными олигомерами [32]. Применение таких композиций позволяет сохранить основные, присущие фторопластам, свойства (влаго- и химическую стойкость, эластичность, антиадгезионные свойства, атмосферостойкость и др.) и в то же время значительно повышает адгезию покрытий. Адгезия к металлам возрастает в 4—6 раз и сохраняется при длительном воздействии (до 500 ч) кипящей воды. В значительно меньшей степени, чем у исходных фторопластов, снижаются прочностные характеристики при повышенных температурах, что обусловлено образованием, благодаря наличию эпоксидного компонента, жесткого сетчатого каркаса. Сравнительно невысокие температуры отверждения композиций позволяют наносить их не только на металлы, но и на различные другие материалы, в том числе на дерево, пластмассы, резины. Совмещение фторопластового и эпоксидного компонентов осуществляют в смесях сложных

эфиров и кетонов, применяемых для приготовления обычных фторопластовых лаков. Эпоксидный компонент (ЭД-8, ЭХД) вводят в количестве 5—20%. Такие лаки горячей сушки (ЛФЭ-23Г, ЛФЭ-32Г, ЛФЭ-42Г) непосредственно готовы к употреблению. Лаки холодной сушки (ЛФЭ-23х, ЛФЭ-26х, ЛФЭ-32х, ЛФЭ-42х) перед употреблением смешивают с растворенным в ацетоне отвердителем аминного типа (АФ-2, диамет Х). Режимы получения покрытий из ЛФЭ описаны в работе [32].

Порошковое напыление фторсодержащих полимеров, особенно интенсивно развивающееся в последние годы, позволяет получать однослойное покрытие толщиной до 300—600 мкм (в отдельных случаях до 800 мкм), что значительно повышает их надежность. Композиции наносят газопламенным напылением, в псевдоожигенном слое (вихревое и вихровихревое напыление), струйным и электростатическим методами. Эти методы более экономичны, не требуют применения растворителей. Для порошкового напыления применяют специальные марки ПТФХЭ, сополимеров ТФЭ—ГФП, ТФЭ—Э, ТФХЭ—Э, обладающие большим размером частиц, хорошей растекаемостью. Поверхности изделий готовят к покрытию такими же способами, как и при нанесении суспензий и лаков.

Для получения покрытий из ПТФХЭ используют преимущественно различные варианты газопламенного напыления [36]. Смесь порошка с воздухом или инертным газом подают из распылителя через воздушно-ацетиленовое или водородно-кислородное пламя на изделие, нагретое до 250—800 °С (в некоторых случаях с последующим прогревом его при 270 °С), и затем закалывают холодной водой. Во избежание разложения полимера распыление и закалку проводят с максимальной скоростью. ПТФХЭ, например марки волталек 300-УФ, можно также напылять и на холодное изделие с последующим сплавлением в печи при 265 °С, при этом толщина однослойного покрытия составляет 300—500 мкм.

Известен метод получения покрытия из ПТФХЭ в псевдоожигенном слое [21, с. 156—158]. Метод заключается в том, что нагретую деталь погружают во взвесь порошка в воздушной или газовой среде (псевдоожигенный раствор). При этом порошок налипае на нагретую деталь и сплавляется в сплошное покрытие. Метод псевдоожигенного (кипящего) слоя весьма прогрессивен, отличается высокой производительностью. Этим методом получают около 80% покрытий из сополимера ТФЭ—ГФП, например используют марку FEP-160 с низкой вязкостью расплава и размерами гранул 250—350 мкм. Нагретую деталь погружают в слой ожигенного порошка, затем для полного расплавления и удаления пузырьков воздуха прогревают в печи при 330 °С [29, с. 45—46]. Дополнительный прогрев (при 270—280 °С) применяют и при получении покрытий из фторопласта-3М.

Режимы получения покрытий в псевдоожигенном слое из некоторых полимеров приведены в табл. VII.7.

ТАБЛИЦА VII.7

Режим получения покрытий в псевдоожигенном слое

Фторопласт	Температура нагретого изделия, °С	Продолжительность одного погружения, с	Толщина одного слоя покрытия, мкм
Фторопласт-3	270—280	15—20	150
Фторопласт-3М	250—290	8—15	200
FEP-160	340—350	5—20	100—300

Толщина конечного покрытия зависит от продолжительности и числа погружений изделия в псевдоожигенный слой.

Большой интерес представляет струйный метод нанесения покрытий по технологии УКРНИИхиммаш [37]. На предварительно нагретую поверхность находящегося в печи изделия (вращающегося со скоростью 0,5—1,0 м/с) подают с помощью механизма напыления и распылительной форсунки порошковую смесь с необходимыми добавками — наполнителями, стабилизаторами и др. После нанесения первого слоя покрытие сплавляют до появления сплошного глянца, по окончании напыления — проводят дополнительный прогрев изделия в течение нескольких часов. Этим методом наносят покрытия из фторопласта-30П, 40ДП, 4МП, 3М.

Режим нанесения покрытий из фторопласта-30П приведен ниже:

Температура, °С	230—240
Время сплавления	
одного слоя, мин	10—15
всего покрытия, ч	2,5—3,0
Толщина, мкм	
одного слоя	40—60
всего покрытия	250—350
Число слоев	5—8
Охлаждение	Воздушное

Режимы для других фторопластов отличаются в основном температурой сплавления, которая на 5—10 °С превышает показатель ТПП полимера (для фторопласта-40ДП и 4МП составляет 270—280 и 270—300 °С соответственно).

Наряду со струйным применяют электростатическое напыление. Метод заключается в том, что наэлектризованные частицы полимера осаждаются на противоположно заряженном изделии. Этим методом удается получить покрытие из FEP-532-5001 толщиной до 760 мкм [29, с. 46].

Известен метод плазменного напыления полимерных порошков. Этот метод позволяет напылять даже ПТФЭ. Порошок ПТФЭ при продувании через плазму с температурой 5500—

8000 °С расплавляется, получаемый расплав с большой силой ударяется о изделие при 315—370 °С. Метод очень экономичен, но не получил широкого распространения из-за образования токсичных продуктов и необходимости в применении специального оборудования [29, с. 42].

Покрyтия из фторсодержащих полимеров широко применяют в различных отраслях народного хозяйства в качестве антикоррозионных, электроизоляционных, антифрикционных, антиадгезионных, абразивостойких. Покрyтия сохраняют, в основном, свойства, присущие исходным полимерам, в том числе стойкость к агрессивным средам. Однако следует учитывать, что защитное действие покрyтий от агрессивных сред определяется не только химической стойкостью полимера, но и диффузионной проницаемостью и адгезией покрyтия к субстрату. Назначения и некоторые характеристики основных типов покрyтий из фторопластов приведены ниже:

Покрyтия, полученные из суспензий и порошковым напылением	
Фторопласт-4Д	Отличаются наилучшими электроизоляционными, антиадгезионными и антифрикционными свойствами, наиболее высокой тепло- и морозостойкостью. Повышенная диффузионная проницаемость (из-за наличия микротрещин и пор) препятствует применению для защиты от сильных агрессивных сред
Фторопласт-3	По защитному действию от агрессивных сред превосходят другие антикоррозионные покрyтия; практически бездиффузионны. Могут применяться и в качестве электроизоляционных, антиадгезионных, абразивостойких, атмосферостойких
Фторопласт-3М	То же, но вследствие меньшей кристаллизуетости полимера могут применяться без потери эластичности при более высокой температуре (150 °С). Защитное действие несколько ниже
Фторопласт-2	Атмосферостойкие с длительным сроком службы, электроизоляционные, антикоррозионные (для защиты от воздействия морской воды), антиадгезионные, радиационностойкие
Фторопласт-2М	То же, но более эластичные
Фторопласт-1	Атмосферостойкие со сроком службы 25—30 лет, радиационностойкие, абразивостойчивые
Фторопласт-4М	Относятся к лучшим теплостойким электроизоляционным, антикоррозионным и антифрикционным покрyтиям. Имеют хорошую адгезию к металлу
Фторопласт-40	Отличаются высокими электроизоляционными и антифрикционными свойствами, стойкостью к радиации, тепло- и морозостойкостью. Стойки к агрессивным средам, но наличие значительной диффузионной проницаемости ограничивает применение в качестве антикоррозионных
Фторопласт-30	Обладают высокими антикоррозионными, электроизоляционными свойствами, радиационной стойкостью, абразивостойкостью

Покрyтия из лаков на основе фторопласта-4Д
ФБФ-48Д; ФБФ-74Д
Антифрикционные с более высокой адгезией и износостойкостью по сравнению с покрyтиями из ПТФЭ. Температура эксплуатации от —70 до 150 °С

ВАФ-31

ФК-33

Антифрикционные с износостойкостью, превышающей износостойкость чистого ПТФЭ в 50 раз, а покрyтий из лаков ФБФ в 10—30 раз. Могут работать без смазки. Максимальная температура эксплуатации 150 °С

Антифрикционные и антиадгезионные с интервалом рабочих температур от —260 до 260 °С (кратковременно до 400 °С)

Покрyтия из лаков растворимых полимеров

Фторопласт-42Л	Атмосферостойкие, антикоррозионные, антифрикционные, тропикостойкие
Фторопласт-32Л	Влагозащитные, антикоррозионные, электронизоляционные, прозрачные к ИК- и УФ-лучам
Фторопласт-23 и 26Л	Высокоэластичные атмосферостойкие, электронизоляционные, тропикостойкие, стойкие к радиации
Фторопласт-4Н	Покрyтия, сохраняющие эластичность при глубоком холоде

Покрyтия из фторопласто-эпоксидных лаков

ЛФЭ-23х, 26х, 23г	Химически стойкие, атмосферостойкие, антиадгезионные с высокой адгезией к субстрату
ЛФЭ-32х, 32г	Влагозащитные, химически стойкие, электронизоляционные, атмосферостойкие
ЛФЭ-42х, 42г	Антифрикционные, антиадгезионные, химически стойкие с высокой адгезией

НАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Композиции из ПТФЭ. Одним из основных достоинств ПТФЭ являются его прекрасные антифрикционные свойства, позволяющие использовать ПТФЭ в качестве подшипников без смазки. Однако ненаполненный ПТФЭ имеет низкую твердость, обладает ползучестью, имеет недостаточную износостойкость и обычно пригоден лишь для подшипников, работающих при малой скорости скольжения. Чистый ПТФЭ широко используется в качестве опорных подшипников для мостов и трубопроводов большого диаметра, где высокие нагрузки и малые скорости делают его предпочтительным перед наполненными сортами в связи с самым низким коэффициентом трения чистого ПТФЭ [38].

Введение в ПТФЭ таких наполнителей, как стекловолокно, графит, бронза, коксовая мука, дисульфид молибдена, углеродное волокно, силициды металлов, теплостойкие полимерные материалы, позволяет в 200—1000 раз снизить износ подшипников, в несколько раз увеличить теплопроводность, в 5—10 раз увеличить прочность при сжатии и твердость [39]. Количество вводимых наполнителей обычно составляет 10—40 % (об.).

Наибольшее распространение в СССР имеют композиции ПТФЭ с 15 % измельченного стекловолокна (Ф4С15), 20 % коксовой муки (Ф4К20) и 15 % коксовой муки и 5 % MoS₂ (Ф4К15М5) * (табл. VII.8).

* Цифры в марке композиции означают: первая — марку фторопласта, последующие — содержание наполнителей.

ТАБЛИЦА VII. 8

Свойства наполненных композиций ПТФЭ

Показатели	Ф4С15	Ф4К20	Ф4К15М5
Плотность, г/см ³	2,15—2,18	2,12—2,17	2,18
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа (кгс/см ²)	12 (120)	13 (130)	14 (140)
Относительное удлинение при разрыве, %	200	120	150
Напряжение при деформации сжатия 10%, МПа (кгс/см ²)	20 (200)	21,5 (215)	20 (200)
Модуль упругости при сжатии, МПа (кгс/см ²)	520 (5200)	805 (8050)	800 (8000)
Твердость по Бринеллю, МПа (кгс/мм ²)	40 (4,0)	50 (5,0)	50 (5,0)
Коэффициент трения по стали 9Х18 (сухое трение)	0,15	0,14	0,13
Интенсивность износа на 1 км пути (через 3 ч), мм	0,05	0,03	0,02
Предельное значение Pv при различных скоростях скольжения, МПа · м/с	—	0,5	—
5 м/с	—	0,7	—
50 м/с	—	0,4	—
500 м/с	—	—	—

Влияние условий трения на значение коэффициента трения для композиции ПТФЭ с наполнителями приведено в табл. VII. 9 [40].

ТАБЛИЦА VII. 9

Коэффициент трения для наполненных композиций ПТФЭ

Композиция	Статический коэффициент трения при нагрузке 3,4 МПа	Динамический коэффициент при различных скоростях		
		3,048 м/мин	30,48 м/мин	304,8 м/мин
Ненаполненный ПТФЭ	0,05—0,08	0,10	0,13	—
Наполненный ПТФЭ				
стекловолокном, 25% (масс.)	0,10—0,13	0,17—0,21	0,26—0,29	0,30—0,45
графитом, 15% (масс.)	0,08—0,10	0,12—0,16	0,20—0,26	0,30—0,31
бронзой, 60% (масс.)	0,08—0,10	0,14—0,22	0,35—0,50	0,16—0,24
стекловолокном, 20% (масс.), и графитом, 5% (масс.)	0,08—0,10	0,12—0,15	0,24—0,50	0,24—0,37
стекловолокном, 15% (масс.), и бронзой, 5% (масс.)	0,08—0,10	0,12—0,13	0,32—0,35	0,19—0,24

Смешение ПТФЭ с наполнителями проводят либо в сухом состоянии на скоростных смесителях, либо в воде с добавкой поверхностно-активных веществ.

Для получения оптимальных свойств композиций необходимо использовать тонкодисперсные марки ПТФЭ (размер частиц меньше 200 мкм, предпочтительно 20—50 мкм) и твердый наполнитель с размерами частиц менее 10 мкм. Для приготовления композиций с бронзой спекание необходимо проводить в инертной атмосфере во избежание окисления бронзы.

Большое внимание уделяется получению композиций с теплоустойчивыми полимерами (полиимиды, полифениленсульфиды, полиарилсульфиды). Композиция ПТФЭ со смолой эконол (США) имеет прочность при изгибе до 3,85 МПа и модуль упругости при изгибе $7 \cdot 10^3$ МПа, коэффициент трения 0,12 [41].

Для получения композиций используется в основном суспензионный ПТФЭ, но можно применять и дисперсионный. Такие композиции готовят в виде водных и органических дисперсий для получения антифрикционных покрытий [42], а также в виде густых паст.

Большой интерес представляют металлофторопластовые подшипники, состоящие из металлической основы с бронзовым металлокерамическим слоем, пропитанным либо суспензией дисперсионного ПТФЭ, либо пастой ПФМ-75 [43]. Пасту ПФМ-75 изготавливают путем механической коагуляции полимера органическими растворителями в присутствии MoS_2 . Содержание ПТФЭ в пасте составляет 75% (об.), MoS_2 24—25%. Паста вкатывается в бронзовый пористый слой, нанесенный на стальную ленту, и затем спекается при 370—390 °С. Из ленты прессуют подшипники, способные работать без смазки в наиболее жестких условиях по нагрузке и скорости. Известен способ получения металлофторопластовых листов накатыванием композиции из ПТФЭ, графита и стекловолокна на металлическую (бронзовую) сетку [44]. Такой материал удобен для формования различных втулок, полусфер, используемых как элементы подшипников без смазки.

Подшипники из композиций ПТФЭ в виде лент, колец, шайб, втулок, пластин, тканей применяются в самых различных областях техники. Наиболее целесообразны подшипники из ПТФЭ там, где недопустима или трудноосуществима смазка, используются агрессивные среды, требуется равенство статического и динамического коэффициентов трения.

Композиции из ТФП. При модификации термопластичных фторсодержащих полимеров (ТФП) наполнителями получают материалы со специфическим комплексом свойств для конкретных применений с целью улучшения ряда свойств ТФП (ползучести, жесткости, теплоустойчивости, износостойкости, абразивостойкости и др.). Публикации по наполненным ТФП относятся главным образом к сополимерам ТФЭ—Э, ТФЭ—ГФП и к ПВДФ. Наполнители в сополимеры ТФЭ—Э и ТФЭ—ГФП

вводят так же, как и в ПТФЭ, перемешиванием порошкообразных компонентов в сухом виде, а также в расплаве (при экструзии), вальцеванием и другими методами.

В наполненных композициях сополимера ТФЭ—Э со стекловолокном высокая прочность адгезионной связи между сополимером и порошком стекловолокна приводит к значительному повышению температуры термической деформации, прочности, твердости, модуля сдвига, стабильности размеров, сопротивления ползучести и деформации под долговременной нагрузкой, устойчивости к электрической дуге.

Ниже приведены свойства ненаполненного (I) и усиленного 25% (масс.) стекловолокна (II) сополимера ТФЭ—Э [45]:

	I	II
Температурный коэффициент линейного расширения, °C ⁻¹	9·10 ⁻⁵ —1,4·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁵ —3,2·10 ⁻⁵
Разрушающее напряжение, МПа (кгс/см ²)		
при растяжении	45,5 (455)	84 (840)
при сжатии	50 (500)	70 (700)
Относительное удлинение при разрыве, %	200	8
Модуль упругости, МПа (кгс/см ²)		
при растяжении	840 (8 400)	8 400 (84 000)
при изгибе	1 400 (14 000)	6 650 (66 500)
Твердость по Роквеллу . . .	50	74
Температура деформации под нагрузкой, °C		
0,46 МПа (4,6 кгс/см ²) . .	104	265
1,85 МПа (18,5 кгс/см ²) . .	74	210
Диэлектрическая проницаемость (60—10 ⁶ Гц)	2,6	3,4
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	Выше 10 ¹⁶	10 ¹⁶
Тангенс угла диэлектрических потерь		
при 10 ³ Гц	0,0008	0,002
при 10 ⁶ Гц	0,005	0,005
Электрическая прочность, МВ/м или кВ/мм	16	13,2
Дугостойкость, с	75	110
Водопоглощение, %	0,029	0,022
Усадка, %	1,5—2,0	0,2—0,3

Стеклоусиленный сополимер ТФЭ—Э применяют в условиях частых ударных нагрузок, особенно для изготовления различных конструктивных узлов, в подшипниках, работающих без смазки, при значениях $Pv = 0,53$. По данным [45], сополимер ТФЭ—Э даже с 50% стекловолокна перерабатывается литьем под давлением.

Получены антифрикционные коррозионностойкие композиции сополимера ТФЭ—Э (фторопласт-40П), наполненного графитом (Ф40Г20), дисульфидом молибдена (Ф40М30), ситаллом и молибденом (Ф40С15М1,5), бронзой (Ф40Б70), сухим смесением порошков сополимера и наполнителя [19, 20, 46]. При со-

держании 20—30% (масс.) наполнителей или их смесей прочностные свойства композиций мало отличаются от свойств чистого сополимера, коэффициент трения по стали и интенсивность массового износа, особенно со смазкой водой, снижаются (табл. VII.10) [46], твердость несколько увеличивается, а ударная вязкость уменьшается.

ТАБЛИЦА VII. 10

Свойства наполненных композиций на основе фторопласта-40

Показатели	Фторопласт-40	Марка композиции			
		Ф40Г20	Ф40М30	Ф40Б70	Ф40С15М1,5
Коэффициент трения	0,66	0,60	0,64	0,30	0,25
	0,06	0,038	0,036	0,072	0,023
Интенсивность износа И · 10 ³ , г/см ³	5,61	1,37	1,56	2,42	1,37
	0,556	0,50	0,556	0,70	0,562
Допускаемое удельное давление, МПа	0,45	0,5	0,5	2	1,5
	5,5	11,5	10,0	7	15,0
Скорость скольжения, м/с	0,5	1	1	1	1
	4	5	5	7	7

Примечание. Испытания проводили при трении образцов по стали Х18Н10Т, в числителе — данные при сухом трении, в знаменателе — при смазке водой.

Получены металлизированные термопласты на основе сополимера ТФЭ—Э с порошкообразной медью. Изделия из таких композиций выдерживают многократное нагревание в кипящей воде и температуру паяния 180°C [47]. Известны также композиции сополимера ТФЭ—Э с фторидами кальция, бария, нитридом бора, никелем, кобальтом, торием, имеющие повышенную стойкость к электрической дуге. Изделия из биполимерных композиций сополимера ТФЭ—Э и ПТФЭ (1—10%) имеют улучшенные антифрикционные свойства и пониженную прилипаемость к пресс-формам [47]. Получена литьевая композиция из фторопласта-40ЛД и рубленого стекловолокна (Ф40С15) и литьевые изделия из нее, которые после радиационной модификации ⁶⁰Со [доза излучения 0,1—0,6 МДж/кг (10—60 Мрад)] обладают повышенными теплостойкостью, жесткостью и сопротивлением ползучести [47].

Наполненные композиции ПВДФ с сажей, окисями хрома и цинка, стекловолокном имеют повышенную износостойкость и менее склонны к термодеструкции. Биполимеры на основе ПВДФ и полиметилметакрилата (ПММА) совместимы и прозрачны в широком диапазоне концентраций. В таких смесях кристаллический ПВДФ является жестким и прочным пластификатором по отношению к аморфному и хрупкому ПММА. В биполимерной композиции ПВДФ и насыщенных полиэфиров

последние выполняют роль пластификаторов по отношению к ПВДФ, увеличивая гибкость экструзионных изделий из него, например рыболовной лески [48].

Наполненный сополимер ТФЭ—ГФП обладает повышенной жесткостью и износостойкостью (табл. VII.11) [49]. В качестве наполнителей используются, например, стекловолокно и графит.

ТАБЛИЦА VII.11

Свойства наполненного сополимера ТФЭ—ГФП

Показатели	Сополимер без наполнителя	Композиция с наполнителем		
		графит, 10% (масс.)	стекло-волокно, 10% (масс.)	стекло-волокно, 50% (масс.)
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа (кгс/см^2)	22,7 (227)	15,9 (159)	16,1 (161)	16,9 (169)
Относительная прочность при изгибе, %	100	11	16	2
Относительное удлинение при разрыве, %	320	68	220	24
Относительный модуль упругости, %				
при изгибе	100	140	150	210
при растяжении	100	180	160	270
Относительная прочность к удару, %	100	28	72	10
Коэффициент трения	0,67	0,39	0,47	0,47
Диэлектрическая проницаемость	2,08	3,19	2,26	2,46
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	Выше 10^{18}	Выше 10^{18}	$4,5 \cdot 10^{15}$	$2,7 \cdot 10^{15}$
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,0002	0,0014	0,0005	0,0007

ЛИТЕРАТУРА

1. Проспект фирмы Du Pont. Teflon TFE-fluorocarbon resins. Molding techniques. Bull. No. X-7d. 66 p.
2. Кузьмин Ю. Г. Технология переработки ПТФЭ (по зарубежным данным). Обзорная информация. Серия: полимеризационные пластмассы. М., НИИТЭХИМ, 1976. 73 с.
3. Technical Service Note Processing Filled Polymers (ICI) F-8. 2nd Ed. (Aug. 1969).
4. Проспект фирмы ICI «Isotactic Compaction of «Fluon» PTFE. Technical data sheet F. TD 128».
5. Варламов Б. Г., Пугачев А. К., Дуничев Ю. Ф. В кн.: Новое в переработке и применении фторопластов и пентапласта. Под ред. Ю. А. Паншина. Л., ОНПО «Пластполимер», 1976, с. 12—16.
6. Проспект фирмы Hoechst «Kunststoffe Hoechst. Hostafilon TF».
7. Горина А. А., Сыркус Т. Д., Уколова Л. С. Пористые фторопласты. Обзорная серия: пластические массы и синтетические смолы. М., НИИТЭХИМ, 1975. 80 с.

8. Пат. США 2868707.
9. Нестеренко А. П., Паншин Ю. А. и др. В кн.: Новое в переработке и применении фторопластов и пентапласта. Под ред. Ю. А. Паншина. Л., ОНПО «Пластполимер», 1976, с. 63—80.
10. Кейл Ч. Клеевые соединения. М., «Мир», 1971. 296 с.
11. Пат. США 3030290, 1958.
12. Tsunoda T. e. a. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1968, v. 71, № 10, p. 1692—1696, A 106.
13. Евдокимова Н. В. В кн.: Новое в переработке и применении фторопластов. Под ред. Ю. А. Паншина. Л., ОНПО «Пластполимер», 1976, с. 21—29.
14. Стефанович Н. Н., Виленский А. И., Вирлин Э. Э. и др. В кн.: «Механоэмиссия и механохимия твердых тел». М., «Наука», 1974, с. 94—97.
15. Chem. Eng. News, 1967, v. 45, № 38, p. 36—37.
16. Chem. Eng., 1973, v. 80, № 20, p. 54—56.
17. Тростянская Е. Б., Комаров Г. В., Шишкин В. А. Сварка пластмасс. М., «Машиностроение», 1967. 251 с.
18. Паншин Ю. А., Ярцев И. К., Малкевич С. Г. и др. Термопластичные фторлоны и их переработка. Л., ЛДНТП, 1975. 20 с.
19. Ярцев И. К., Паншин Ю. А., Виноградов В. Н. В кн.: Новое в переработке и применении фторопластов и пентапласта. Л., ОНПО «Пластполимер», 1976, с. 5—12; 32—38.
20. Справочник по пластическим массам. Изд. 2-е. Т. 1. Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. М., «Химия», 1975. 447 с.; Фторуглеродные пластики. Каталог-справочник. Черкассы, отд. НИИТЭХИМ, 1974. 82 с.
21. Горяинова А. В., Божков Г. К., Тихонова М. С. Фторопласты в машиностроении. М., «Машиностроение», 1971. 232 с.
22. Авт. свид. СССР 187288, 1966; Plast. Mod. Elast., 1974, v. 26, № 8, p. 98—107.
23. Jарап Plast., 1970, v. 21, № 2, p. 17—23; Малкин А. Я., Радущкевич Б. В. В кн.: Переработка пластмасс. Труды Свердловского научно-технического совещания по переработке и применению пластмасс. М., «Химия», 1966, с. 45—53.
24. Мацюк Л. Н. Пласт. массы, 1976, № 3, с. 37—39; 45—46.
25. Лазар М., Радо Р., Климан Н. Фторопласты. Пер. со словацк. Под ред. С. А. Яманова. М.—Л., «Энергия», 1965. 304 с.
26. Чегодаев Д. Д., Наумова Э. К., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л., Госхимиздат, 1960. 192 с.
27. Явзина Н. Е., Николаев А. Ф., Черешкевич Л. В. и др. ЖПХ, 1969, т. 42, вып. 3, с. 573—577.
28. Николаева Т. Н., Курятникова В. Г. Пласт. массы, 1960, № 1, с. 44—46; англ. пат. 743464, 1955; Chvatal A. Kaucuk a plast tmoty, 1962, № 7, s. 209—211.
29. Обзорная информация. Применение фторуглеродных пластиков за рубежом. М., НИИТЭХИМ, 1974. 74 с.
30. Brit. Plast., 1971, v. 44, № 10, p. 8.
31. Бугоркова Н. А., Чегодаев Д. Д., Черешкевич Л. В. Пласт. массы, 1970, № 5, с. 65—67.
32. Гризно В. Л., Бугоркова Н. А., Бляхман Е. М. и др. Свойства и применение защитных покрытий на основе фторлонов и фторлоно-эпоксидных композиций. Л., ЛДНТП, 1975. 21 с.
33. Николаева Т. Н., Лабеецкая Э. М., Пласт. массы, 1962, № 3, с. 67—69.
34. Шигорина И. И., Егоров Б. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 6, с. 31—33; Шигорина И. И., Звягинцева Н. В., Егоров Б. Н. Там же, 1972, № 4, с. 39—40.
35. Англ. пат. 1031849, 1966.
36. Япон. пат. 180, 1958; Voltalef moulding powders. Prospect of Uqine Kuhlmann (France).
37. Ефременко И. П., Колоколова Т. Г. «Технология и организация производства», 1967, № 5, с. 86.

38. Скуцкий В. И. «Вестник машиностроения», 1974, № 2, с. 51—52.
39. Ионэтани Ютака, Пурасутиккусу, Japan Plast., 1974, v. 25, № 9, p. 86—91; Kunstst.-Berat., 1973, Bd. 18, № 10, S. 756; Авт. свид. СССР 466251, 1 973.
40. Europ. Plast. News, 1976, v. 3, № 10.
41. Plast. World, 1973, v. 31, № 12, p. 78; пат. США 3879301, 1973.
42. Пат. ФРГ 1804409, 1968: япон. пат. 310969, 1968.
43. Панишин Ю. А. и др. Пласт. массы, 1973, № 6, с. 63—64.
44. Пат. СССР 142547, 1969.
45. Ивасита А. Пурасутиккусу, Japan. Plast., 1973, v. 24, № 11, p. 74—79; Europlast, 1972, v. 45, № 11, p. 14.
46. Воронков Б. Д., Киричек Б. И. Антифрикционные коррозионностойкие материалы на основе фторопласта-40П. Л., ЛДНТП, 1968, 35 с.
47. Авт. свид. СССР 189571, 202516, 1967; 504377, 1975; Бланк Л. А., Ярцев И. К., Панишин Ю. А. В кн.: Новое в переработке фторопластов и пентапласта. Л., ОНПО «Пластполимер», 1976, с. 55—63.
48. Англ. пат. 1339153, 1973; франц. пат. 2239501, 1975; пат. США 3541039, 1970.
49. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 13. New York — London, 1970. 843 p.
50. Мясников Г. Д., Қоханова Е. А., Васильева Т. А. и др. В кн.: Новое в переработке и применении фторопластов и пентапласта. Л., ОНПО «Пластполимер», 1976, с. 16—21.

ГЛАВА VIII

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТОКСИКОЛОГИИ И ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Мономеры, применяемые для получения основных фторсодержащих полимеров, токсичны, в смесях с воздухом при определенных соотношениях взрывоопасны (таблица) [1, с. 97; 2, с. 65—71].

Области воспламенения и предельно допустимые концентрации фторсодержащих мономеров в воздухе производственных помещений

Мономер	Область воспламенения в воздухе, % (об.)	Предельно допустимые концентрации, мг/м ³	Технические условия
Тetraфторэтилен	13,4—46,4	20	ТУ 6-02-581—75
Трифторхлорэтилен	28,8—35,2	5	ТУ 6-02-800—77
Винилфторид	—	30 · 10 ³	ТУ 6-01-1-157—76
Винилиденфторид	5,8—20,3	500	ТУ 6-02-764—77
Гексафторпропилен	Не воспламеняется	5	ТУ 95-129—77

Наименее токсичны винил- и винилиденфторид, наиболее токсичны гексафторпропилен и трифторхлорэтилен. Ниже приведены концентрации (в %) мономера в воздухе, при которых погибает 50% крыс после экспозиции в течение 4 ч [3]:

Винилфторид	80
Винилиденфторид	12,8
Тetraфторэтилен	4
Гексафторпропилен	0,3
Перфторизобутилен	0,5 · 10 ⁻⁴

Вдыхание тетрафторэтилена в значительных количествах приводит к полнокровию органов, вызывает кровоизлияние в легких, селезенке, приводит к дистрофическим изменениям печени. Острое отравление трифторхлорэтиленом характеризуется выраженными сосудистыми нарушениями, вызывающими отек мозга, легких, дегенеративными изменениями почек, печени,

миокарда. Воздействие гексафторпропилена на человека вызывает в легких случаях бронхоспазм, в тяжелых случаях после небольшого скрытого периода развивается отек легких, наблюдаются изменения в сердечной мышце и в почках. Картина интоксикации аналогична наблюдаемой при отравлении перфторизобутиленом, для которого предельно допустимая концентрация в воздухе $0,1 \text{ мг/м}^3$ [2, с. 71].

Высокой токсичностью обладают продукты взаимодействия мономеров с кислородом воздуха (фтор- и фторхлорфосгены, фтористый и хлористый водород и др.). Токсичны и фторкарбонные кислоты, соли которых применяются в качестве эмульгаторов при полимеризации.

Описанные фторсодержащие полимеры сами по себе инертны, безвредны для организма. ПТФЭ применяют даже в качестве противопожарного покрытия кухонной посуды. Использование такой посуды допущено Министерством здравоохранения СССР [4, с. 520]. Пленка из фторопласта-26 при выдержке в воде в течение 4 мес. не придает ей токсичных свойств. Однако при нагревании фторсодержащих полимеров выше $200-250^\circ\text{C}$ начинается термоокислительная деструкция, резко повышающаяся с возрастанием температуры выше 320°C (для ПТФЭ выше 400°C). При прогреве суспензионного и дисперсионного ПТФЭ при 370 и 400°C первоначальные потери массы составляли $0,004-0,008$ и $0,03-0,08\%$ /ч соответственно, при $425^\circ\text{C} - 0,15\%$ /ч. О потерях массы другими фторсодержащими полимерами при температурах их переработки можно судить по введенному в технические условия показателю термостойкости.

Основные продукты термоокислительной деструкции некоторых фторсодержащих полимеров приведены ниже:

Политетрафторэтилен	Тетрафторэтилен, гексафторпропилен, перфторизобутилен, перфторциклобутан, фторфосген (карбонилфторид), фтористый водород, окись и двуокись углерода, аэрозоль вторичной полимеризации тетрафторэтилена [2, с. 12]
Политрифторхлорэтилен	Низкомолекулярные осколки полимерных цепей, трифторхлорэтилен, фторхлорпропилены, фтор- и фторхлорфосгены, фтористый и хлористый водороды, двуокись углерода
Водородфторсодержащие полимеры и сополимеры	Низкомолекулярные осколки полимерных цепей, фтор- и фторхлорфосгены, галогеноводороды, двуокись углерода, возможно мономеры

Образующиеся парогазовоздушные смеси обладают высокой токсичностью. Наиболее токсичными компонентами этих смесей являются: перфторизобутилен, фтористый водород (ПДК $0,5 \text{ мг/м}^3$) [2, с. 7, 71], ГФП, ТФХЭ, фтор- и фторхлорфосгены. Для аэрозолей ПТФЭ и других фторполимеров установлено ПДК 10 мг/м^3 [2, с. 7; 4, с. 520].

По данным [5], токсичность продуктов термической деструкции ПТФЭ при температуре до 450°C обусловлена главным об-

разом карбонилсодержащим веществом, точный состав которого не установлен. При 475°C и выше основным, ответственным за токсичность, продуктом является перфторизобутилен. По другим данным [2, с. 12], образование последнего наблюдается уже при $390-400^\circ\text{C}$.

Вдыхание летучих продуктов деструкции фторсодержащих полимеров и тонкодисперсных частиц полимеров вызывает явления, называемые условно «фторопластовой» или «полимерной» лихорадкой, напоминающей «металлическую» лихорадку. Основные ее признаки: озноб, высокая температура, раздражение верхних дыхательных путей с сухим кашлем, одышка, потоотделение. При этом могут наблюдаться диффузные поражения почек, печени, мозга [4, с. 520]. В связи с недостаточной осведомленностью врачей о возможном развитии полимерной лихорадки, такие заболевания иногда диагностируют как простудные.

Острое отравление продуктами разложения фторсодержащих полимеров может привести к смертельному исходу. Хроническое воздействие этих веществ в ряде случаев вызывает функциональные расстройства нервной системы, изменения сердечно-сосудистой деятельности [2, с. 155-162].

Полимеризацию описанных фторсодержащих мономеров осуществляют при повышенных давлениях, что также является источником опасности.

При получении и переработке фторсодержащих полимеров необходимо соблюдать следующие основные меры предосторожности.

Полимеризаторы следует размещать в кабинах с дистанционным управлением и перепадом давления воздуха между кабинами и коридором управления, создаваемым подачей приточного воздуха в коридор управления (что препятствует поступлению в него загрязненного воздуха из кабин). Перед разгрузкой целесообразно полимеризатор продуть азотом и отвакуумировать для удаления мономеров, сорбированных полимером и маточным раствором [2, с. 9].

В производственных помещениях должна быть предусмотрена эффективная приточно-вытяжная вентиляция с кратностью обмена не менее $8-10$. Необходима максимальная герметизация оборудования и коммуникаций. Места отбора технологических проб, люки, печи для спекания заготовок, прессы, экструдеры и другое оборудование для переработки полимеров (включая оборудование для механической обработки, при которой могут развиваться высокие температуры) следует снабжать местной вентиляцией. Хороший эффект дает местная встроенная вентиляция. Необходимо также наличие аварийной вентиляции.

Печи для спекания заготовок оснащаются приборами для автоматического регулирования температуры и автоматической сигнализации о наличии перегрева.

Так как применяемые мономеры и многие продукты разложения фторсодержащих полимеров не имеют запаха, — в производственных помещениях следует устанавливать постоянно действующие газоанализаторы и сигнализаторы. В качестве газосигнализаторов применяют газовые хроматографы и приборы типа галогенотечеискателей ГТИ-5 [2, с. 30].

Ремонт, сварку оборудования и коммуникаций необходимо проводить только после тщательной очистки их от остатков фторорганических веществ с применением изолирующих противогазов.

В производственных помещениях запрещается курение, так как пыль полимеров, попадая на папиросы, при их сгорании разлагается и летучие продукты разложения попадают в легкие курящего. Особую опасность представляют пожары в помещениях, где находятся фторсодержащие полимеры. При тушении пожаров необходимо применять изолирующие противогазы, а после ликвидации пожара тщательно проветривать помещение.

В качестве мер личной защиты от фторорганических веществ рекомендуют фильтрующий противогаз марки ФОС, а также шланговые противогазы с подачей воздуха из незагрязненных зон. Работающий в цехах персонал должен быть обеспечен спецодеждой.

Лицам, занятым производством фторсодержащих полимеров и их переработкой, выдаются нейтрализующие средства (молоко, спецпитание), для них установлены укороченный рабочий день, дополнительный отпуск, периодическое медицинское освидетельствование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. М., «Химия», 1970. 336 с.
2. Корбакова А. И., Макулова И. Д., Марченко Е. Н. и др. Токсикология фторорганических соединений и гигиены труда в их производстве. М., «Медицина», 1975. 183 с.
3. Hamilton I. M. In: Stacey M. e. a. Advances in Fluorine Chemistry, 1963, № 3.
4. Справочник по пластическим массам. Т. 2. Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. М., «Химия», 1975. 566 с.
5. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 13, New York — London, 1970. 843 p.: Teflon Fluorocarbon Resins — Safety in handling and use. Prospect of du Pont, 1970 (USA).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ	5
Тетрафторэтилен	5
Трифторхлорэтилен	9
Винилфторид	10
Винилиденфторид	13
Гексафторпропилен	14
Литература	16
Глава II. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГОМОПОЛИМЕРЫ	19
Политетрафторэтилен	27
Политрифторхлорэтилен	53
Поливинилфторид	69
Поливинилиденфторид	80
Литература	91
Глава III. СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА	96
Сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом	105
Сополимеры тетрафторэтилена с этиленом	115
Сополимеры тетрафторэтилена с перфтор(алкилвиниловыми) эфирами	124
Сополимеры тетрафторэтилена с винилиденфторидом	127
Сополимеры тетрафторэтилена с трифторэтиленом	137
Литература	139
Глава IV. СОПОЛИМЕРЫ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА	142
Сополимеры трифторхлорэтилена с этиленом	146
Сополимеры трифторхлорэтилена с тетрафторэтиленом	156
Сополимеры трифторхлорэтилена с трифторэтиленом	157
Сополимеры трифторхлорэтилена с винилиденфторидом	158
Литература	168
Глава V. СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА	170
Сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом	172
Сополимеры винилиденфторида с пентафторпропиленом	176
Сополимеры винилиденфторида с перфтор(метилвиниловым) эфиром	177
Литература	177

Глава VI. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖА-	
ЩИХ ПОЛИМЕРОВ	178
Литература	182
Глава VII. ПЕРЕРАБОТКА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ	184
Политетрафторэтилен	184
Термопластичные фторсодержащие полимеры	195
Суспензии и лаки. Порошки для напыления	204 ✓
Наполненные композиции	217
Литература	222
Глава VIII. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТОКСИКОЛОГИИ И ТЕХНИ-	
КИ БЕЗОПАСНОСТИ	225
Литература	228

ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ПАНШИН
СОФЬЯ ГРИГОРЬЕВНА МАЛКЕВИЧ
ЦИРА СЕМЕНОВНА ДУНАЕВСКАЯ

ФТОРОПЛАСТЫ

Редактор Э. Э. ЯРЦЕВА
Техн. редактор З. Е. МАРКОВА
Обложка художника В. Д. БЕРТЕЛЬСА
Корректор Л. С. АЛЕКСАНДРОВА

ИБ № 427

Сдано в наб. 16.11.77. Подп. к печ. 31.03.78. М-13362. Формат
бумаги 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 3. Литературная гарнитура.
Высокая печать. Усл. печ. л. 14,5. Уч.-изд. л. 16,26. Тираж
5800 экз. Зак. 830. Изд. № 1167. Цена 80 коп.

Издательство «Химия», Ленинградское отделение
191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типо-
графия № 2 имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР по
делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052,
г. Ленинград, Л-52, Измайловский пр., 29.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Имеется в продаже

РЕЙБМАН А. И. **Защитные лакокрасочные покрытия.** Изд. 4-е, перераб. Л., «Химия», 1978. 296 с. 1 р. 40 к.

В книге рассмотрены вопросы защиты аппаратуры и оборудования от воздействия агрессивных сред с помощью лакокрасочных покрытий. В 4-м издании (3-е изд.— 1973 г.) учтены достижения в области техники и технологии лакокрасочных покрытий; описаны новые лакокрасочные материалы на основе алкидных, эпоксидных, полиуретановых, кремнийорганических и других смол; приведены составы для травления, обезжиривания и фосфатирования поверхности перед окраской; значительное внимание уделено покрытиям специального назначения (антиадгезионным, токопроводящим и др.), отражены вопросы контроля качества работ, техники безопасности и охраны труда

Книга предназначена для широкого круга инженерно-технических работников химической промышленности, занимающихся вопросами защитных покрытий. Она будет полезна и для работников производств нехимического профиля.

Книги можно приобрести в магазинах, распространяющих научно-техническую литературу. В случае отсутствия книг в магазинах заказ можно направлять по адресам: 198147, Ленинград, Московский пр., 54, отдел «Книга — почтой» магазина № 21 «Книги по химии» или 103050, Москва, ул. Медведева, 1, отдел «Книга — почтой» магазина № 8 «Техническая книга». Заказ будет выслан наложенным платежом.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
13	11 сверху	1,1-дифторэтан	1,1-фторхлорэтан
28	7 »	Катонная	Катонная
35	4 »	червяков	прессов
39	6 »	CF ₂	~CF ₂
164	1 графа, 1 строка	гс/см ³	г/см ³
169	16 снизу	с. 166	т. 166
220	15 сверху	$9 \cdot 10^5 - 1,4 \cdot 10^6$ $1,7 \cdot 10^5 - 3,2 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^{-5} - 1,4 \cdot 10^{-6}$ $1,7 \cdot 10^{-5} - 3,2 \cdot 10^{-5}$

Зак 830.

ху