

УДК 678.7

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

И.И. Осовская¹, А.А. Новикова¹, В.М. Родин²

¹ Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург

² Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева», Санкт-Петербург

Получены физико-химические свойства синтетического фторкаучука - сополимера тетрафторэтилена с пропиленом (ТФЭ/П). Отличием сополимера ТФЭ/П, полученного в России, является возможность его переработки из раствора для получения покрытий, композитов и других материалов, устойчивых к долговременной эксплуатации при температурах до 200 °С.

Ключевые слова: полимеры, каучук, тетрафторэтилен, технология, набухание, летучесть, водопоглощение.

DOI: 10.26456/vtchem2

Введение. Особенности фторэластомеров являются устойчивостью к действию агрессивных сред в широком температурном диапазоне. Фторкаучуки широко применяются в автомобильной и авиакосмической промышленности, изделия на их основе не подвержены воздействию гидравлических жидкостей, смазочных материалов, ингибиторов коррозии, окисляющих агентов и различных растворителей. Более того, фторэластомеры обладают низкой диэлектрической проницаемостью, проявляют устойчивость к радиации, имеют высокую атмосферо- и озоностойкость [1]. Эти уникальные свойства фторкаучуков обусловлены высокой прочностью связей углерод-фтор, а также недоступностью углеродных цепей, покрытых оболочкой из атомов фтора [2]. Среди всех полимеров, тетрафторэтилен обладает наиболее высокой стойкостью к химическим реагентам, однако его макромолекулярные цепи представляют собой жесткие стержни [3,4]. Для получения каучуков с близкими свойствами используют различные сополимеры тетрафторэтилена. Тетрафторэтилен легко сополимеризуется с пропиленом, образуя сополимер с высокой степенью чередования гидрированных и фторированных звеньев [5]. При этом соотношение мономеров в исходной смеси может варьироваться. Высокая степень чередования звеньев в сополимере обусловлена величинами коэффициентов активности мономеров

меньше единицы [6]. Сополимер тетрафторэтилена с пропиленом (ТФЭ/П) используется в таких областях промышленности, в которых резиновые изделия находятся в контакте с агрессивными средами и при высоких температурах. Уплотнительные детали из импортного фторкаучука ТФЭ/П применяются в гибких соединениях и шлангах, используемых в нефтегазовой, энергетической, химической и автомобильной промышленности. Сополимер ТФЭ/П является перспективным материалом в связи с ростом требований высоких рабочих температур двигателей, использованием аминных присадок в моторных маслах, в связи с производством проводов и кабелей в качестве изоляционного материала с высокой теплоустойчивостью.

В России отсутствует промышленное производство сополимера ТФЭ/П, его поставляют зарубежные фирмы Asahi Glass Co Япония (Каучук 1). Коммерчески более доступный фторкаучук ТФЭ/П производится также компанией Shanghai 3F New Materials Co., Ltd Китай (Каучук 2). Начались разработки методов получения сополимера ТФЭ/П в России ФГУП НИИСК им. акад. С.В. Лебедева (Каучук 3). В связи с этим целью данного исследования является получение основных физико-химических свойств сополимеров ТФЭ/П отечественных и зарубежных производителей.

В работе [5] сополимеризацию тетрафторэтилена с пропиленом при низких температурах 0 – 50 °С проводили в водной среде в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы (ОВИС), содержащей водорастворимые неорганический персульфат, тиосульфат, соль железа и пирофосфат. Сополимеры ТФЭ/П с высокой молекулярной массой и низкой вязкостью по Муни могут быть получены при высоких скоростях полимеризации. Недостатком технологий [5,7] является сложность контроля поведения ОВИС в процессе полимеризации, а именно, необходимость строго регулирования рН, возможность преждевременного исчерпания одного из ее компонентов, и загрязнение полученного полимера непрореагировавшими остатками иницирующей системы.

В работе [8] помимо сложности контроля поведения ОВИС, в процессе полимеризации, получают низкомолекулярные сополимеры. В связи с этим вулканизаты на их основе не обладают достаточной прочностью при растяжении и сжатии и не могут быть использованы для изготовления гибких соединений и шлангов.

Сополимеры ТФЭ/П низкой молекулярной массы также были получены методом радиационной полимеризации [9]. Этот метод позволяет получать сополимеры высокой степени чистоты и легко контролировать скорость процесса. Однако возникают трудности аппаратного оформления, связанные с требованиями радиационной безопасности. Кроме того, существует возможность протекания побочных процессов под действием ионизирующего излучения.

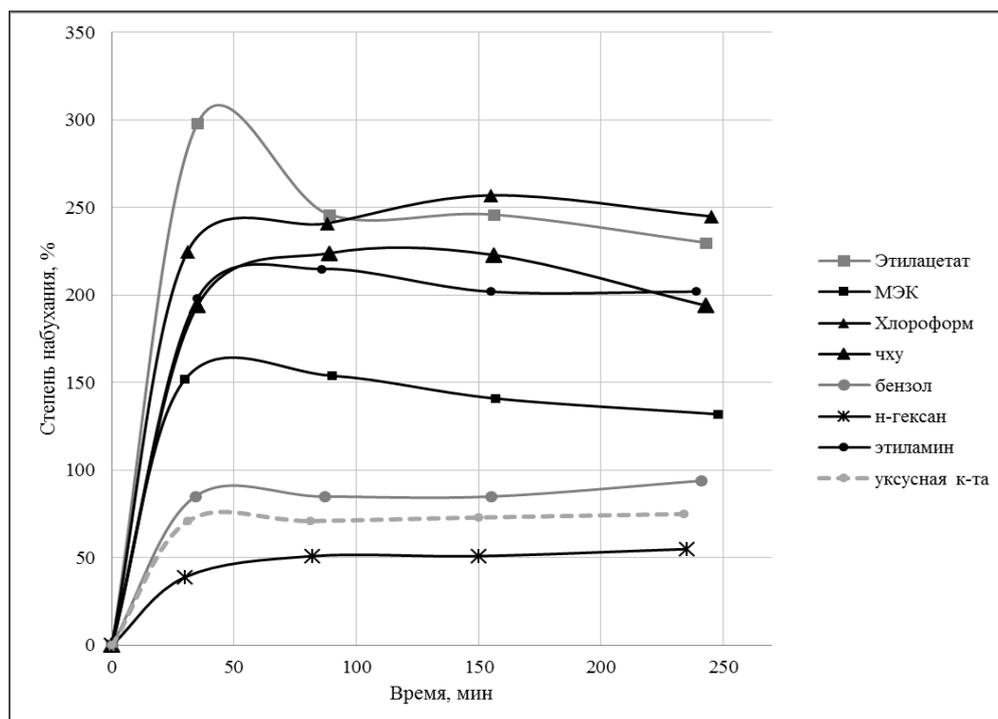
Получение фторкаучука в России проводится по методу эмульсионной сополимеризации, по новой технологии, разработанной ФГУП НИИСК им. акад. С.В. Лебедева. В результате получен каучук с важными свойствами, определяющими условия его эксплуатации. В работе определялись относительная летучесть и влажность полимера. Определение относительной летучести (ГОСТ 248-96) проводили весовым методом по разности массы образца до и после высушивания при температуре 105 ± 5 °С до постоянной массы. Экспериментальные данные показали полное отсутствие летучих компонентов и свободной воды в исследуемых образцах. Водопоглощение каучука определяли весовым методом. Образец каучука выдерживали в эксикаторе над водой в течение нескольких суток. Результаты эксперимента показали полное отсутствие поглощения паров воды при относительном давлении паров воды ($p/p_0 = 100$ %). Это связано с отсутствием процесса капиллярной конденсации.

Старение фторкаучука проверяли по ГОСТ ISO 188-2013. Образцы подвергали контролируемому старению на воздухе при повышенной температуре и атмосферном давлении. При нагревании в интервале температур 100 – 220 °С изменения цвета полученного фторкаучука не происходило, незначительное изменение окраски наблюдали при повышении температуры выше 220 °С. По-видимому, изменение окраски белого каучука связано с образованием системы сопряженных двойных связей, ответственных за потемнение полимера [2]. Необходимо отметить, что в отличие от каучука, полученного в ФГУП НИИСК каучук 2 (Китай) имеет коричневый цвет уже при получении, это ограничивает возможности его применения.

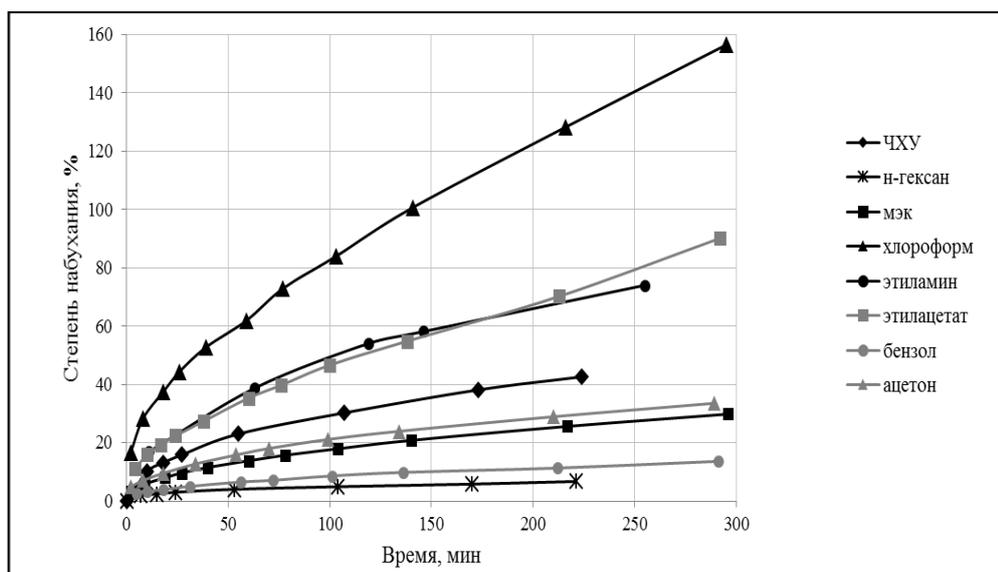
Полученные результаты экспериментов по определению относительной летучести, влажности и отношения к нагреванию согласуются с результатами для сополимера 3 (Япония), для которого возможна долговременная эксплуатация при 200 °С.

Важными характеристиками ТФЭ/П полученного по новой технологии (каучук 3) является его атмосферостойкость и отношение к агрессивным средам, т.к. это приводит к растрескиванию поверхности и разрушению наружного слоя и в дальнейшем к разрушению изделия. Нами изучено влияние соленой воды (концентрация раствора NaCl 10 %) и влияние кислотности в широком диапазоне рН от 1,65 до 12,43; каучук устойчив в этих условиях.

В работе исследована кинетика набухания полученного каучука в различных органических растворителях. Эксперимент проводили при температуре 20 °С. Соответствующие зависимости степени набухания от времени для фторкаучуков 2, 3 приведены на рисунках 1 и 2. Выбор растворителей обусловлен их широким применением при получении, переработке и эксплуатации каучуков.



Р и с . 1 . Кинетика набухания фторкаучука 3 (ФГУП НИИСК) в органических растворителях.



Р и с . 2 . Кинетика набухания фторкаучука 2 (Китай) в органических растворителях.

Преимуществом фторкаучука 3 является его растворимость в ряде органических соединений: этилацетате, хлороформе, четыреххлористом углероде и метилэтилкетоне, что позволяет перерабатывать его из раствора, например, для получения защитных покрытий. Из рисунков также видно, что таким преимуществом не обладает каучук 2, при этом наблюдали увеличение скорости набухания полимера без его растворения при температуре 50 – 60 °С, соответствующей температурам кипения растворителей. Кроме перечисленных растворителей, были использованы тетрагидрофуран, гексафторбензол и хладон-113. В данных растворителях при температуре 40 °С происходит медленное растворение фторкаучука 3, в то время как для каучука 2, так же, как и для других растворителей, происходит только его набухание. Небольшое набухание и отсутствие растворимости каучука 2 (Китай), видимо, связано с образованием сшивок полимерных цепей в процессе его получения.

Максимальная степень набухания полученного фторкаучука 3 совпадает с соответствующей величиной для каучука 1 в таких растворителях как уксусная кислота, бензол, хлороформ, этилацетат, н-гексан и тетрагидрофуран, гексафторбензол и хладон-113. Однако в четыреххлористом углероде максимальная степень набухания сополимера ТФЭ/П 3 (Россия) составляет около 225 %, что в два раза превышает степень набухания каучука 1 (Япония).

Заключение. Получены основные физико-химические свойства сополимеров ТФЭ/П отечественных и зарубежных фирм. Особенностью сополимера ТФЭ/П, полученного в России, является возможность его переработки из раствора для получения покрытий, композитов и других материалов, устойчивых к долговременной эксплуатации при температурах до 200 °С.

Список литературы

1. Под ред. Дика Дж.С.; Пер. с англ. под ред. Шершнева В.А. 2010. Технология резины: Рецептuroстроение и испытания. СПб.: Научные основы и технологии, -620 с.
2. Нудельман З.Н. 2007. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. Москва, -383 с.
3. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. 1987. Фторопласты. Л., Химия, -231 с.
4. Пугачев А.К., Росляков О.А. 1987. Переработка фторопластов в изделия. Л., Химия, -168 с.
5. Kostov G., Petrov P., Study of Synthesis and Properties of Tetrafluoroethylene-Propylene Copolymers // Journal of Polymer

- Science: Part A – Polymer Chemistry Vol. 30, 1992 - Iss. 6, pp. 1083–1088
6. Ukihashi H., Yamabe M., Kojima H., Process for preparing a propylene-tetrafluoroethylene copolymer, 1981, U.S. Patent 4,277,586
 7. Kojima G, Hisasue M, Process for producing propylene-tetrafluoroethylene copolymer, 1982, U.S. Patent 4,463,144
 8. Wallace Raymond Brasen, Charles Spencer Cleaver, Copolymers of tetrafluoroethylene and olefins curable to elastomers, 1969, U.S. Patent 3,467,635
 9. Propylene.I, Matsuda O., Okamoto J., Suzuki N., Ito M., Tabata Y. Radiation-Induced Emulsion Copolymerization of Tetrafluoroethylene with // Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry Vol. 8, 1974 – Iss. 4, pp. 775-791

COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF PROPERTIES OF TETRAFLUOROETHYLENE / PROPYLENE COPOLYMERS

I.I. Osovskaya¹, A.A. Novikova¹, V.M. Rodin²

¹ The Higher School of technology and power engineering
St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design, St. Petersburg

² Federal State Unitary Enterprise S.V. Lebedev Institute of synthetic rubber,
St. Petersburg

Physicochemical properties of synthetic fluororubber - tetrafluoroethylene / propylene copolymer (TFE/P) are obtained. The feature of the TFE/P copolymer obtained in Russia is the possibility for its processing from the solution to produce coatings, composites and other materials that are resistant to long-term operation at temperatures up to 200 °C.

Keywords: *polymers, rubber, tetrafluoroethylene, technology, swelling, volatility, humidity, water absorption.*

Об авторах:

ОСОВСКАЯ Ираида Ивановна – к.х.н., доцент, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: iraosov@mail.ru.

НОВИКОВА Анастасия Алексеевна – магистрант, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: anastacianovikova@rambler.ru.

РОДИН Виктор Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник

Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2018. № 3.

Федерального государственного унитарного предприятия «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева», e-mail: rodin_viktor@mail.ru.

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года