

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФТОРПОЛИМЕРОВ

М.Ю. Бокша, аспирант; В.А. Козлов, аспирант; Ю.Н. Филатов старший
преподаватель; Ю.А. Наумова, доцент

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: mnebratenko@yandex.ru

В статье отражены результаты работы, связанной с определением и сопоставлением значений параметра растворимости фторполимеров с использованием различных методов.
The article describes different approaches towards finding solubility parameter of fluoropolymers and also provides comparative analysis of the obtained values.

Ключевые слова: фторполимеры, растворимость полимеров, параметр растворимости.

Key words: fluoropolymers, solubility of polymer, solubility parameter

При синтезе полимеров, их переработке и при эксплуатации изделий на их основе – практически во всех случаях полимер взаимодействует с низкомолекулярными жидкостями.

К настоящему моменту, несмотря на огромный накопленный опыт в области переработки полимеров, предсказание растворяющей способности низкомолекулярных жидкостей различных химических классов по отношению к полимерам остается не до конца изученным вопросом [1–3].

Известно, что способность полимеров к растворению обусловлена многими факторами: химической природой полимера и растворителя, молекулярной массой полимера, гибкостью цепи полимера, плотностью упаковки макромолекул, фазовым состоянием полимера, неоднородностью химического состава цепи, наличием и частотой пространственной сетки, температурой [1].

Значимым фактором из перечисленных, является природа полимера и растворителя, определяющая их сродство.

В настоящее время в качестве одного из количественных критериев, характеризующих сродство полимера и растворителя принята близость энергии межмолекулярного взаимодействия, мерой которого, в свою очередь, является параметр растворимости Гильденбранта δ . Он связан с плотностью энергии когезии жидкости соотношением:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_i^0}{V_i}},$$

где ΔE_i^0 – энергия испарения 1 моля жидкости, V_i – мольный объем жидкости [1].

Чем ближе параметры растворимости полимера и растворителя друг к другу, тем больше вероятность формирования термодинамически устойчивой системы – раствора.

Существуют как расчетные, так и экспериментальные методы определения параметра

растворимости полимеров и низкомолекулярных жидкостей.

Одним из наиболее хорошо зарекомендовавших себя является метод определения параметра растворимости, связанный с измерением величины характеристической вязкости растворов полимера (η) в наборе растворителей, которые обладают различными значениями данного показателя. Согласно зависимости η раствора полимера от параметра растворимости δ того растворителя, в котором они были измерены, находят максимум, который определяет параметр растворимости полимера равный параметру растворимости жидкости, в которой характеристическая вязкость данного полимера максимальна [1, 2].

Второй метод заключается в измерении степени набухания α сшитых полимеров в жидкостях с различным значением параметра растворимости $\delta_{жсид}$ с последующим построением зависимости $\alpha = f(\delta_{жсид})$ [2].

Как показывает анализ литературных данных [1–4], к сожалению, близость значений параметров растворимости еще не обеспечивает наличие растворяющей способности жидкости по отношению к данному полимеру. Но, приняв во внимание близость значений, можно ограничить список используемых в дальнейшем растворителей. Все вышесказанное в полной мере относится и к классу фторполимеров.

Фторполимеры обладают превосходными свойствами высокой химической стойкостью, возможностью длительной эксплуатации при высоких температурах, прекрасными диэлектрическими показателями. Изделия на их основе получают различными способами, одним из них является переработка через раствор [3, 5].

В настоящее время в приведенных в литературе значениях параметров растворимости лишь некоторых фторопластов и фторэластомеров, представленных на современном рынке, имеются существенные различия [4, 5], которые вызваны как особенностями химического строе-

ния и структуры самих фторполимеров [5], так и выбором методов их определения [1, 2]. Ввиду ряда задач, связанных с переработкой полимеров через раствор – это обработка технологии создания микро- и нановолокнистых нетканых материалов методом электроформования; создание многофункциональных полимерных покрытий, представленная работа была направлена на определение и уточнение параметров растворимости фторполимеров, выпускаемых в настоящее время в РФ. Это сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом (Ф-26 ($M_w=6 \cdot 10^5$), СКФ-26 ($M_w=5 \cdot 10^5$), СКФ-26/5, СКФ-26/7); винилиденфторида с тетрафторэтиленом (Ф-42 ($M_w=3 \cdot 10^5$)); винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (Ф-32 ($M_w=1 \cdot 10^5$), СКФ-32 ($M_w=4 \cdot 10^5$)); винилиденфторида с гексафтор-пропиленом и тетрафторэтиленом (СКФ-264/6, СКФ-264/7). В качестве растворителей были рассмотрены следующие органические жидкости различных химических классов: этил-ацетат, бутилацетат, ацетон, метилэтилкетон, тетрагидрофуран, диметилформамид.

В работе были реализованы как экспериментальные, так и расчетные методы определения параметра растворимости.

Экспериментальное определение параметра растворимости δ проводилось согласно методике предложенной авторами [1–3] путем измерения характеристической вязкости η растворов полимера в наборе растворителей на вискозиметре Оствальда.

На основании полученных результатов с привлечением статистических методов обработки результатов были выбраны математические модели, характеризующие зависимость η раствора полимера от параметра δ растворимости того растворителя, в котором они были измерены (рис. 1). Предпочтение было отдано моделям, графическая интерпретация которых отвечает кривой с максимумом, при сохранении высокой адекватности (были определены коэффициент детерминации, критерий Фишера, стандартная ошибка) [6].

Значения δ , отвечающие максимуму зависимости для $\eta=f(\delta)$ для перечисленных фторполимеров представлены в табл. 1.

Сравнивая данные, характеризующие зависимость $\eta=f(\delta)$ для фторполимеров можно заключить, что для фторопластов присущи кривые с ярковыраженными максимумами в отличие от кривых для фторэластомеров и, особенно, для производных СКФ-26 и СКФ-264.

Также следует отметить, что при определении δ полимеров Ф-26 и СКФ-26, имеющих идентичные исходные мономеры, но отличаются их соотношением, наблюдается существенное смещение максимума значений ха-

рактеристической вязкости растворов (кривые 2 и 5, рис. 1). Предполагается, что в данном случае прослеживается влияние соотношения компонентов.

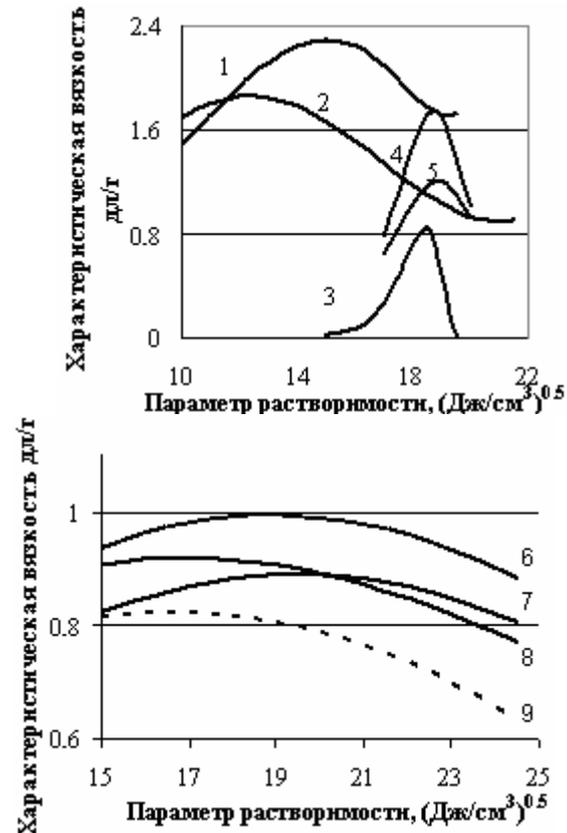


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости фторполимеров от параметра растворимости растворителей (1 – Ф-42, 2 – Ф-26, 3 – Ф-32, 4 – СКФ-32, 5 – СКФ-26, 6 – СКФ-26/5, 7 – СКФ-26/7, 8 – СКФ-264/6, 9 – СКФ-264/7).

Теоретические расчеты в представленной работе для определения параметра растворимости фторполимеров проводились с использованием метода атомных констант и метода Ван Кревелена. Результаты представлены в табл. 1.

Метод атомных констант основан на представлении мономерного звена полимера как набора ангармонических осцилляторов, представляющих собой пары атомов, связанных межмолекулярными физическими и химическими связями. Особенность данного метода заключается в использовании уравнений для расчетов физических свойств, которые получены на основании представлений физики твердого тела. Общим для всех уравнений является суммирование ряда атомных констант, характеризующих вклады в энергию межмолекулярного взаимодействия, энергию химических связей, Ван-дер-Ваальсовый объём и т.д. Калибровка метода осуществляется с помощью физических характеристик полимер стандартов, свойства которых хорошо изучены [2].

Расчет по Ван Кревелену основан на использовании атомных и групповых вкладов,

мольного и Ван дер Ваальсового объемов [7].

Таблица 1. Значения параметров растворимости для фторполимеров.

Полимер	Экспериментальные данные	Расчетные данные	
		метод атомных констант	метод Д.В. Ван Кревелен
Ф-42	15.2	13.2-13.9	11.0-14.6
Ф-26	13.5	13.8	12.0-18.4
Ф-32	18.6	12.8	13.3-15.9
СКФ-32	18.7	12.9-13.3	12.8-15.8
СКФ-26	19.3	13.6	11.5-18.3
СКФ-26/5	19.5	14.4	11.5-18.3
СКФ-26/7	18.9	14.4	11.5-18.3
СКФ-264/6	16.6	12.8-13.5	10.4-14.3
СКФ-264/7	16.9	12.8-13.5	10.4-14.3

Неоднозначность полученных результатов экспериментального и теоретического определения параметра растворимости фторопластов и фторкаучуков, с привлечением методов, разработанных Ван Кревеленом и др. [7], метода атомных констант [2], обусловлена рядом причин. Прежде всего, это ограниченное количество низкомолекулярных жидкостей, выступающих в качестве растворителя для фторполимеров при определении характеристической вязкости их растворов. Кроме того, фторполимеры представляют сложный объект, требующий нового подхода при расчете и прогнозировании их свойств, который бы учитывал особенности химического строения и структуры данного класса полимеров.

Следует также обратить внимание, на то что при прогнозировании растворимости полимеров проводят процедуру сопоставления величины параметров растворимости полимера и растворителя. При этом считается, что, если соблюдается условие равенства, близости параметров, то можно ожидать растворения компонентов. С помощью такого представления можно отбросить те растворители, параметр растворимости которых значительно отличается от δ полимера, тем самым сузив круг подлежащих проверке растворителей.

Поиск органических жидкостей, характеризующихся растворяющей способностью по отношению к фторполимерам, выявил, что количество таковых невелико, и сопоставление величины параметров растворимости полимера и растворителя демонстрирует, тот факт, что

значения δ полимера и растворителя не всегда имеют предсказательную силу. Так углеводородные растворители алифатического ряда имеют δ растворимости [3] близкий, к полученным для фторполимеров, однако не обладают растворяющей способностью по отношению к данным полимерам. Это связано с тем, что плотность энергии когезии является интегральной характеристикой межмолекулярного взаимодействия, а растворимость, или смешиваемость, компонентов зависит от наличия конкретных функциональных групп, между которыми проявляются так называемые специфические и неспецифические взаимодействия. К ним относятся водородные и донорно-акцепторные связи, приводящие к образованию сольватированных комплексов [2]. Это заключение в полной мере относится и к фторполимерам.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что фторполимеры охотно растворяются в растворителях, которые способны образовывать с ними водородные связи. Так, доля, приходящаяся на вид взаимодействия, учитывающего наличие водородных связей у растворителей фторполимеров, составляет от 17 до 30%, в то время как углеводородные растворители алифатического ряда характеризуются наличием 100% дисперсионного взаимодействия. При взаимодействии фторполимеров с такими растворителями разрываются водородные связи между молекулами фторполимеров и образуются водородные связи сильнополяризованной группы C–N в цепи и молекулы растворителя [5].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с.
2. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М. : Научный мир, 1999. – 544 с.
3. Дринберг, С. А. Растворители для лакокрасочных материалов / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – СПб : ХИМИЗДАТ, 2003. – 216 с.
4. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Швердяев. – М. : НППА «Истек», 2005. – 508 с.
5. Нудельман, З. Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З. Н. Нудельман. – М. : ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384 с.
6. Агаянц, И. М. Справочник статистических решений. Методические указания для выполнения магистерских диссертаций / И. М. Агаянц. – М. : ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 79 с.
7. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Кревелен. – М. : Химия, 1972. – 392 с.