

СОСТАВ И СВОЙСТВА ВОДНОЙ ФТОРОПЛАСТОВОЙ ДИСПЕРСИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

© Е. С. Соболева, С. Г. Кошель,* Н. В. Лебедева, Е. А. Индейкин

Ярославский государственный технический университет,
150023, г. Ярославль, Московский пр., д. 88
* E-mail: koshel_sergeri_62@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 июля 2021 г.

После доработки 5 ноября 2021 г.

Принята к публикации 7 декабря 2021 г.

Разработан состав водной дисперсии сополимера тетрафторэтилена с этиленом марки Ф-40 для получения металлполимерных покрытий методом катодного электроосаждения. В результате проведенных исследований выбрано катионное поверхностно-активное вещество марки К-76 и установлено, что применение его в концентрациях 3.1–3.3 мас% обеспечивает агрегативную устойчивость водных фторопластовых дисперсий. Рассмотрена реология полученных дисперсий. В области низких скоростей сдвига при содержании в дисперсии 3.2–3.4 мас% поверхностно-активного вещества отмечено явление дилатансии. Из разработанной дисперсии было получено однородное бездефектное покрытие с высокой адгезией по отношению к металлическому образцу, обладающее антифрикционными, противообледенительными, водоотталкивающими свойствами.

Ключевые слова: фторполимерная дисперсия; поверхностно-активные вещества; стабилизация
DOI: 10.31857/S0044461821120033

Фторированные полимерные материалы благодаря повышенной стойкости к различным воздействиям используются для получения покрытий широкого спектра назначения [1, 2]. Однако их применение ограничено из-за сложной технологии переработки и низкой адгезии к металлическим поверхностям [3]. Данные проблемы могут быть решены за счет формирования металлполимерных покрытий из водных дисперсий фторопласта методом катодного электроосаждения [4, 5]. Основной задачей при реализации этого способа получения металлофторопластовых покрытий является создание агрегативно-устойчивых полимерных дисперсий в концентрированных растворах электролитов, желателен с тиксотропными свойствами. Это осложняется высокой гидрофобностью фторуглеродных частиц и широкой кривой распределения по размерам частиц фторопласта. Для получения устойчивой дисперсии фторопласта в электролите с высокой ионной силой необходимо введение поверхностно-активного вещества (ПАВ), обеспечивающего стабилизацию не только за счет

электростатического отталкивания, но и за счет формирования структурно-механического барьера [6]. В настоящее время промышленностью производятся водные суспензии фторопластов марок Ф-4Д, Ф-4ДВ, Ф-4ДУ, Ф-4ДПУ, Ф-4ДП, в состав которых в качестве стабилизатора входят ПАВ ОП-7 и ОП-10, представляющие собой полиэтиленгликолевые эфиры изооктилфенолов. При введении таких суспензий в электролит осаждение фторопласта осуществляется за счет случайного столкновения, а не направленного движения заряженных фторопластовых частиц [7]. Для создания водной фторполимерной дисперсии для реализации процесса катодного электроосаждения в качестве стабилизатора дисперсии необходимо использовать катионное ПАВ.

Цель работы — получение полимерных дисперсий сополимера тетрафторэтилена с этиленом, стабилизированных олигомерным катионным фторированным ПАВ в водной среде, и изучение физико-химических свойств полученных полимерных дисперсий.

Экспериментальная часть

В работе использовался термопластичный фторопласт-40 марки Ш, сополимер тетрафторэтилена с этиленом (ОАО «Пластполимер»). Сополимер содержит не менее 74% (по массе) тетрафторэтилена, средний диаметр частиц 0.5 мкм, масса одной частицы 10^{-8} г, поверхность 0.78 мкм².

Для стабилизации сополимера в водной дисперсионной среде использовались ПАВ: К-76 (ОАО «Пластполимер», х.ч.), которое представляет собой олигомерное ПАВ катионного типа с молекулярной массой 550 $[C_2F_5OC_3F_6OCF_2CF_2SO_2NHC_3H_6N^+ \times H_2C_2H_4OH]Cl^-$; К-9 (ОАО «Пластполимер», х.ч.) — четвертичное аммониевое соединение; ЧАС-Т (ОАО «Пластполимер», х.ч.) — четвертичное аммониевое соединение на основе производного триммера оксида гексафторпропилена $C_{16}H_{20}F_{17}NO_4Cl$; этоний (ООО «Завод синтанолов», х.ч.) — четвертичное аммониевое соединение $C_{30}H_{62}N_2O_4Cl_2$.

Полимерную дисперсию сополимера тетрафторэтилена с этиленом для последующего получения суспензий сополимера в электролите готовили исходя из следующего соотношения компонентов (мас. доля, %): дистиллированная вода, полученная перегонкой водопроводной воды на дистилляторе АДЭа-10-СЗМО (АО «Медоборудование») — 58.8–62.4; фторопластовый порошок (Ф-40) — 35–45; олигомерное катионное ПАВ (К-76) — 3.0–3.5. В стакан перемешивающего устройства ES-8300 (ООО «ПКФ ЭКОХИМ») заливали расчетное количество дистиллированной воды, добавляли необходимое количество ПАВ К-76 и постепенно по мере смачивания вводили необходимое количество сополимера тетрафторэтилена с этиленом — фторопласта Ф-40 в виде порошка. Смешение начинали при частоте вращения 33 с^{-1} в течение 10–15 мин, затем переключали в режим 66 с^{-1} на 1–1.5 ч до получения однородной массы.

Краевой угол θ , образуемый каплей жидкости на твердой поверхности, определяли по профилю капли с помощью горизонтального микроскопа с гониометром СГ-1 (ООО «ИНЕРТЕХ»).*

Для ИК-спектрофотометрического анализа различных видов ПАВ, водных дисперсий сополимера тетрафторэтилена с этиленом и электролитов использовали ИК-Фурье-спектрофотометр RX-1 (Perkin Elmer). Для анализа дисперсий использовали стекла KRS-5 (Perkin Elmer), дисперсии наносили в виде тонкого слоя на стекло, после полного высыхания

проводили анализ.** Обработка спектров проводилась с использованием программы Spektrum (Perkin Elmer).

Агрегативную устойчивость полимерной дисперсии, соответствующую седиментационной, определяли по кинетике седиментации.***

Размер частиц сополимера тетрафторэтилена с этиленом в водных дисперсиях определяли методом ультрамикроскопии с использованием конденсора темного поля. Микрофотографии агрегатов в дисперсии получали с использованием фотоаппарата OlympusGX51.

Для определения равновесной концентрации ПАВ полученную дисперсию сополимера тетрафторэтилена с этиленом подвергали разделению в центрифуге ЦУМ-1 при частоте вращения ротора 133 с^{-1} в течение 10 мин. Содержание олигомерного катионного ПАВ К-76 определяли фотометрическим методом. Для этого отбирали пробу такого объема, чтобы в нем содержалось от 50 до 200 мкг ПАВ, разбавляли ее до 100 мл и переносили в делительную воронку емкостью 250 мл. Приливали 10 мл цитратного буферного раствора, 5 мл раствора 0.1 М HCl (ООО «Химитекс», х.ч.), 2 мл раствора бромфенолового синего, 50 мл хлороформа (ООО «Химитекс», ч.д.а.) и взбалтывали в течение 3 мин. Через 20 мин полученный хлороформный экстракт отфильтровывали и измеряли оптическую плотность фильтрата с помощью фотоэлектрического концентрационного колориметра КФК-2МП (НПО «Лаборкомплект») при длине волны 400 нм в кювете толщиной 50 мм. Количество ПАВ в пробе находили по калибровочному графику.

Для приготовления цитратного буферного раствора растворяли 21 г лимонной кислоты (ООО «Сигма Тек», х.ч.) в 200 мл 1 М раствора NaOH (ООО «Химитекс», х.ч.) и разбавляли полученный раствор 0.1 М раствором HCl до 1000 мл. Для приготовления раствора бромфенолового синего растворяли 0.150 г бромфенолового синего (ООО «Сигма Тек», х.ч.) в 200 мл 0.01 М раствора NaOH и к полученному раствору приливали 0.1 М раствор HCl.

Изучение электрофореза во фторполимерной дисперсии проводили в ячейке Тизелиуса.****

** *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое пособие / Под ред. А. А. Мальцева; пер. Н. Б. Куплетская, Л. М. Эпштейн. М.: Мир, 1965. С. 51–69.

*** Практикум по коллоидной химии / Под ред. И. С. Лаврова. М.: Высш. шк., 1983. С. 147–149.

**** Практикум по коллоидной химии / Под ред. И. С. Лаврова. М.: Высш. шк., 1983. С. 98–100.

* Практикум по коллоидной химии / Под ред. И. С. Лаврова. М.: Высш. шк., 1983. С. 57–58.

Величину поверхностного натяжения определяли методом отрыва кольца (метод дю-Нуи).

Обсуждение результатов

Как устойчивость дисперсионной системы, так и возможность транспортировки частиц полимера к электроду и их агрегирование определяются в основном зарядом коллоидных частиц. В водной среде, содержащей ПАВ, заряд на поверхности частиц обычно образуется за счет адсорбции ПАВ [6]. В качестве ПАВ, способных адсорбироваться на поверхности частиц фторопласта, были рассмотрены катионные ПАВ — этоний и фторированные ПАВ типа четвертичных аммониевых солей — К-9, К-76, ЧАС-Т. Результаты определения краевых углов смачивания поверхности фторопласта водой и растворами ПАВ показали, что лучшей смачиваемостью и сродством к фторопласту обладают К-76 и ЧАС-Т, которые представляют собой фторированные ПАВ — фтортензиды [8]:

Значения краевого угла смачивания поверхности фторопласта водой и водными растворами различных ПАВ

Вещество	Вода	Этоний	К-9	К-76	ЧАС-Т
Краевой угол θ	104	83	81	36	10

Изучение спектров поглощения показало, что все ПАВ содержат карбонильную группу, о наличии которой свидетельствуют полосы спектра с максимумом в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$. На ИК-спектрах всех ПАВ, кроме этония, присутствуют полосы, характеризующие наличие иона карбония (1546.41 , 1541.60 , 1540.23) и связи фтор–углерод (для К-9: 1150.12 , 1203.45 , 1233.93 ; для К-76: 1199.10 , 1234.23 ; для ЧАС-Т: 1155.75 , 1233.93). В отличие от других ПАВ К-76 содержит в своем составе сульфогруппу 1371.65 и 1145.23 см^{-1} , что обеспечивает его наибольшую химическую устойчивость.

Для стабилизации фторопласта в дисперсии было выбрано олигомерное катионное фторированное ПАВ К-76, которое содержит в своем составе большое количество различных функциональных групп, вследствие чего сильно сольватировано и занимает большую часть пространства вокруг частиц дисперсной фазы, тем самым создавая структуру, препятствующую коагуляции частиц.

Разрабатываемая фторполимерная дисперсия предназначена для последующего катодного формирования покрытия, поэтому рассмотрено влияние элект-

рического тока на устойчивость ПАВ. Установлено, что при пропускании через водный раствор ПАВ определенного количества электричества (Q) увеличивается незначительно поверхностное натяжение раствора (рис. 1), что связано с естественной убылью ПАВ вследствие его уноса поверхностью образцов. После пропускания тока в количестве $1\text{ А}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{дм}^{-3}$ ПАВ коагулировало и выпадало в виде желтого осадка. Анализ спектров поглощения взятых проб осадка и водного раствора ПАВ показал, что химическая структура ПАВ в процессе электролиза остается неизменной. Повышение поверхностного натяжения раствора после пропускания $90\text{ А}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{дм}^{-3}$ объясняется естественной убылью ПАВ К-76 в результате включения в покрытие. Для сравнения, ПАВ этоний довольно быстро теряет поверхностную активность при пропускании электрического тока в количестве $30\text{ А}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{дм}^{-3}$. Это можно объяснить его разложением в щелочной среде (рН 10–11), которая всегда присутствует на расстоянии 500 мкм от катода.

Установлено, что ПАВ К-76 проявляет большую устойчивость в условиях электролиза и в присутствии сульфатного электролита никелирования.

Эффективность электрофоретического осаждения полимерных дисперсий зависит от заряда частиц, образование которого происходит в результате адсорбции молекул катионных ПАВ на поверхности частиц твердой фазы.

На основании экспериментальных данных определен предел насыщения поверхности частиц фторопластового порошка ПАВ, составляющий $0.468\text{ мкг}\cdot\text{м}^{-2}$, что соответствует 3.2 мас% ПАВ в

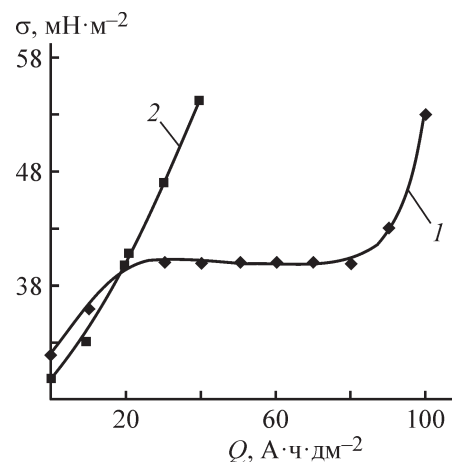


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от количества пропущенного электричества. рН 4.5, температура 20°C , $i = 1\text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$, концентрация ПАВ — $0.1\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$. 1 — К-76, 2 — этоний.

дисперсии. Количественные показатели адсорбции ПАВ фактически не изменяются при введении в водную дисперсионную среду сульфатного электролита никелирования.

Определение диапазона концентраций ПАВ, необходимого для стабилизации частиц фторопласта в водной среде, проводили по результатам исследования кинетики седиментации (рис. 2). При введении олигомерного катионного ПАВ менее 2.8% стабилизации дисперсии не происходит, частицы полимера находятся в смеси в несмоленном или частично смоленном дисперсионной средой состоянии. При введении ПАВ в количестве от 2.8 до 3.3% частицы находятся в смоленном состоянии, дисперсия становится стабильной, пригодной для катодного электроосаждения. При повышении содержания ПАВ выше 3.3 мас.% образуется труднодиспергируемый осадок. Такие системы не могут использоваться для катодного электроосаждения.

Значение электрокинетического потенциала частиц сополимера тетрафторэтилена с этиленом возрастает по мере увеличения содержания ПАВ К-76 вплоть до полного насыщения поверхности частиц, соответствующего 3.3 мас.% ПАВ, а затем начинает уменьшаться (рис. 3). Следует отметить, что ПАВ К-76 придает частицам более высокий положительный заряд по сравнению с ПАВ этонием.

Рост электрокинетического потенциала наблюдается с уменьшением концентрации дисперсии при неизменном количестве ПАВ, что объясняется увеличением адсорбции ПАВ на полимерных частицах и их агрегатах. Присутствие концентрированных электролитов в системе всегда приводит к уменьшению

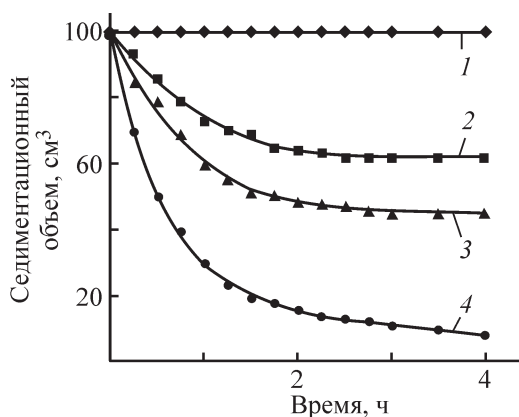


Рис. 2. Кинетика седиментации водных фторполимерных дисперсий, стабилизированных олигомерным ПАВ К-76.

Концентрация ПАВ (мас. доля, %): 1 — 3.1, 2 — 3.2, 3 — 3.3, 4 — 3.4.

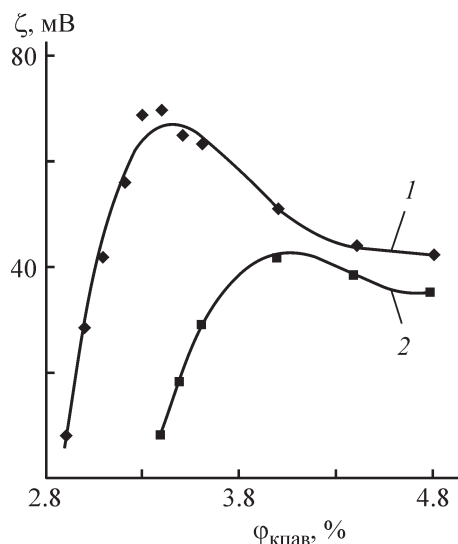


Рис. 3. Зависимость электрокинетического потенциала частиц фторопласта в водной дисперсии от массовой доли ПАВ.

1 — К-76, 2 — этоний.

заряда частиц за счет сжатия диффузного слоя из-за роста ионной силы системы.

Концентрация дисперсионной фазы, присутствие ПАВ в дисперсионной среде отражаются на структуре дисперсии. Результаты исследований реологических свойств фторполимерных дисперсий (рис. 4) позволяют судить о том, что исследуемые полимерные дисперсии являются пластическими или псевдопластическими жидкостями, для которых характерно снижение вязкости с ростом скорости сдвига.*

Кривые течения водных дисперсий, содержащих 3.2 мас.% олигомерного ПАВ и менее, с высоким коэффициентом корреляции описываются уравнением Бингама, а также с высокой степенью точности аппроксимируются двухпараметрическим уравнением Оствальда–Вейля:

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1},$$

где η — динамическая вязкость; $\dot{\gamma}$ — скорость деформации; k и n — постоянные, характеризующие свойства материала, обычно определяемые эмпирически.

При повышении содержания ПАВ характер течения с бингамовского изменяется на пластический. Система характеризуется предельным напряжением сдвига (рис. 4, а), т. е. определенной структурной прочностью, связанной с образованием простран-

* Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. М.: Химия, 1975. С. 328–331.

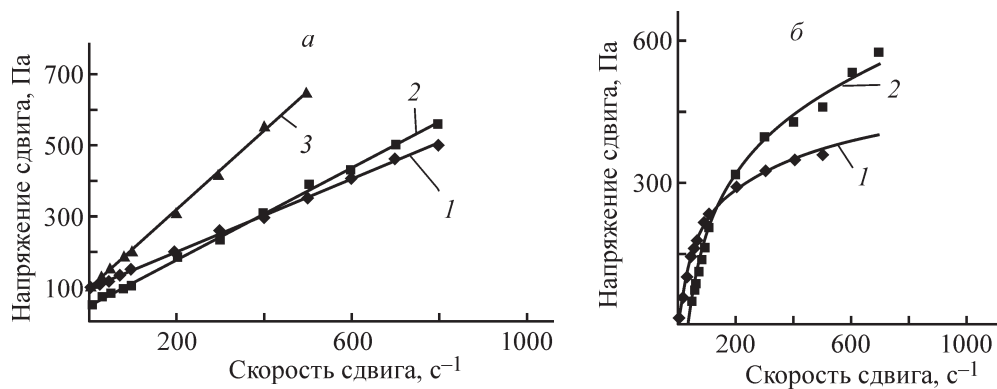


Рис. 4. Кривые течения водных фторполимерных дисперсий, стабилизированных олигомерным ПАВ К-76. Концентрация ПАВ (мас. доля, %): а) 1 — 3.0, 2 — 3.1, 3 — 3.2; б) 1 — 3.3, 2 — 3.4.

ственно-флокуляционной структуры, препятствующей седиментации.

Для концентраций ПАВ больше 3.2 мас% анализ кривых течения (рис. 5) показывает уменьшение показателя n в уравнении от 0.7 до 0.15 (в точке максимума), что свидетельствует о снижении структурирования системы. Отклонение связано с явлением дилатансии, проявляющимся при скоростях сдвига между 100 и 400 с^{-1} . Такие изменения реологических свойств в этой области концентраций олигомерного ПАВ можно объяснить снижением вклада гидрофобных взаимодействий при формировании адсорбционного слоя на поверхности частиц фторопласта, а также разрушением структуры и ориентацией частиц при повышении скорости сдвига. Подобные отклонения от зависимости, которая описывается уравнением Бингама, отмечались и ранее для дисперсных систем именно в области малых скоростей сдвига [9].

Дисперсия, стабилизированная 3.2 мас% ПАВ, обладает самой высокой вязкостью в ряде аналогичных суспензий. Повышение вязкости с ростом концентрации олигомерного ПАВ связано с его пептизирующим действием. До достижения содержания ПАВ в дисперсии 3.2% его количество еще недостаточно для предотвращения образования коагуляционных структур за счет открытых гидрофобных участков поверхности частиц фторопласта. Падение вязкости после максимума связано с разрушением агрегатов и повышением агрегативной устойчивости.

Проведенное исследование позволило разработать рецептуру дисперсии на основе фторопластового порошка сополимера тетрафторэтилена с этиленом и технологию катодного электроосаждения, позволяющие получить однородное бездефектное покрытие, обладающее высокой адгезией с металлическим образцом (рис. 6). Полученные в результате процесса катодного электроосаждения покрытия являются

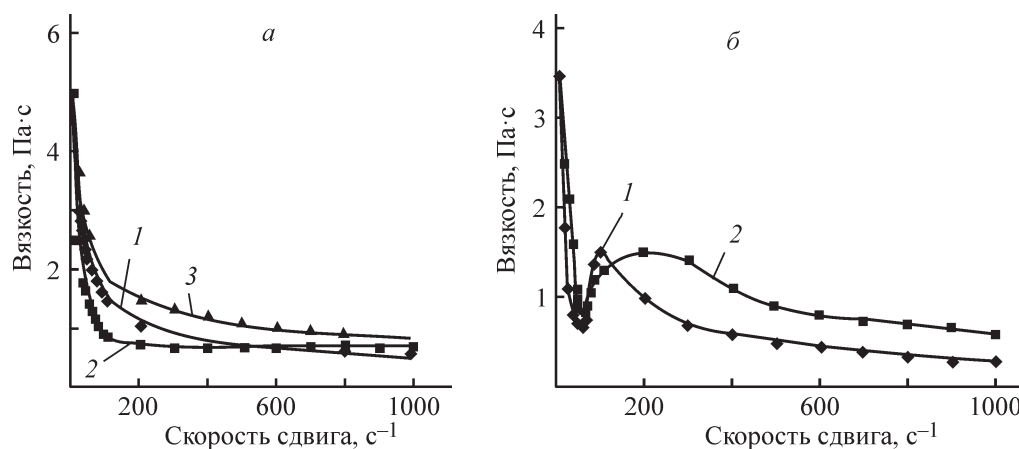


Рис. 5. Изменение вязкости фторполимерных дисперсий, стабилизированных олигомерным ПАВ К-76. Концентрация ПАВ (мас. доля, %): а) 1 — 3.0, 2 — 3.1, 3 — 3.2; б) 1 — 3.3, 2 — 3.4.

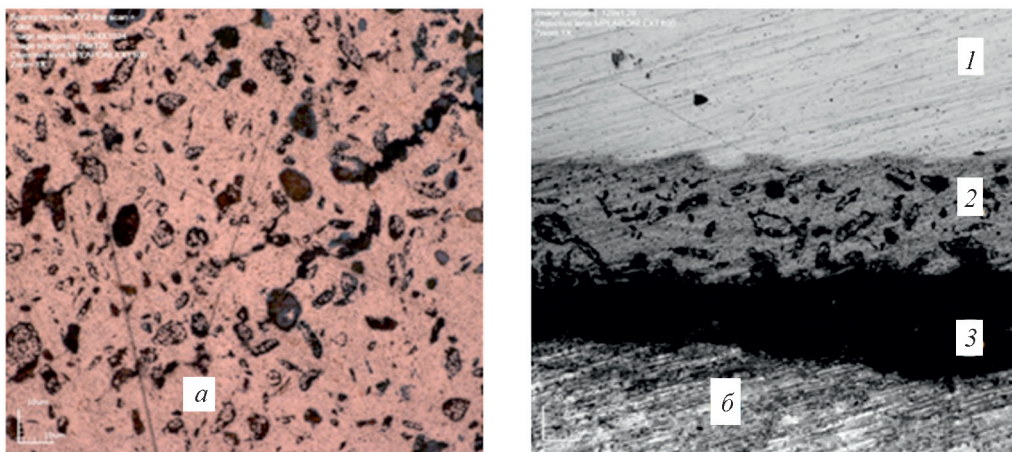


Рис. 6. Микроскопические снимки медьфторопластового покрытия, полученного методом катодного электроосаждения из электролита-суспензии на основе сернокислого электролита меднения ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — $200 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, H_2SO_4 — $50 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$), и фторопластовой дисперсии на основе сополимера тетрафторэтилена с этиленом.

a — медная матрица с распределенными частицами фторопласта по объему; *б* — поперечный срез покрытия: 1 — стальная подложка, 2 — медный слой с фторопластом, 3 — полимерная фторопластовая пленка.

двухслойными: внутренний слой — композиционный с равномерным распределением полимера в пределах 20–60 об% в металлической матрице (медь) по объему слоя, верхний слой представляет собой чистый фторопласт, который при термообработке (280°C) образует сплошную полимерную фторопластовую пленку, сообщающую покрытию антифрикционные, противообледенительные, водоотталкивающие свойства.

Выводы

Для стабилизации фторполимерной дисперсии, приготовленной из порошка фторопласта и воды, взятых в соотношении 1:1.5, рекомендовано применение фторированного катионного ПАВ К-76. При введении в дисперсию ПАВ К-76 в количестве 3.1–3.3 мас% на поверхности частиц образуется заряд, обеспечивающий, с одной стороны, агрегативную устойчивость полученной фторполимерной дисперсии, а с другой — необходимые условия формирования из нее полимерных композиционных покрытий методом катодного электроосаждения.

Экспериментально доказано, что разработанная рецептура фторопластовой дисперсии в результате реализации процесса катодного электроосаждения позволяет получить однородное бездефектное покрытие, обладающее высокой адгезией с металлическим образцом.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Соболева Елена Савватьевна, к.т.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4596-4634>

Кошель Сергей Георгиевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0857-815X>

Лебедева Нина Валентиновна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1690-3514>

Индейкин Евгений Азубекирович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1700-4668>

Список литературы

- [1] *Kakulite K. K., Kandasubramanian B., Panwar S. S.* Advancements in fluoro-based polymers for aggrandizing anti-galling and wear resistant characteristics // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. N 8. ID 42. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0924-3>
- [2] *Tam J., Jiao Z., Lau J. C. F., Erb U.* Wear stability of superhydrophobic nano Ni-PTFE electrodeposits // *Wear.* 2017. V. 374–375. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.023>
- [3] *Харитонов А. П., Логинов Б. А.* Прямое фторирование полимерных изделий — от фундаментальных исследований к практическому использованию // *РХЖ.* 2008. Т. 52. № 3. С. 106–111 [*Kharitonov A. P., Loginov B. A.* Direct fluorination of polymer final products: From fundamental study to practical application // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. V. 79. N 3. P. 635–641. <https://doi.org/10.1134/S1070363209030451>].
- [4] *Квасников М. Ю., Уткина И. Ф., Крылова И. А., Романова О. А., Смирнов К. Н.* Получение металлполимерных покрытий сочетанием в одном техноло-

- гическом процессе электролитического осаждения металлов с катодным электроосаждением водорастворяемых олигомерных полиэлектролитов // Хим. пром-сть сегодня. 2014. № 2. С. 51–56.
- [5] *Kostov G., Ameduri B., Boutevin B.* New approaches to the synthesis of functionalized fluorine-containing polymers // *J. Fluorine Chem.* 2002. V. 114. N 2. P. 171–176.
- [6] *Дейнега Ю. Ф., Ульберг З. Р.* Электрофоретические композиционные покрытия. М.: Химия, 1989. С. 34–40.
- [7] *Тетерина Н. М., Халдеев Г. В.* Осаждение никель-тефлоновых композиционных покрытий из сульфатных растворов // *Защита металлов.* 2000. Т. 36. № 5. С. 515–519.
- [8] *Ланге К. Р.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Под ред. Л. П. Зайченко. СПб: Профессия, 2007. С. 65–68.
- [9] *Иванова-Чумакова Л. В., Ребиндер П. А., Крус Г. И.* Особенности деформационного поведения студней желатины // *Коллоид. журн.* 1956. Т. 18. № 6. С. 683–690.
-