

## **Кинетика и термодинамика взаимодействия фторполимера (сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида) с некоторыми переходными металлами.**

А.С. Алиханян, А.В. Тарасов, Г.А. Киракосян.  
*Лаборатория спектральных исследований и анализа*

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) – базовый полимер класса фторполимеров – обладает рядом уникальных свойств. Однако многие достоинства ПТФЭ оказываются в некоторых случаях его недостатками. Например, полная нерастворимость ПТФЭ во всех известных растворителях затрудняет технологию нанесения фторполимерных покрытий, а низкая теплопроводность ограничивает использование полимера как антифрикционного материала. Фторполимер с торговым названием Ф42, представляющий собой сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида, является удачной альтернативой при замене ПТФЭ.

Экстремальные условия эксплуатации предъявляют строгие требования к качеству адгезии и инертности фторполимера к металлическим поверхностям, так как химическая активность новых фторполимеров может быть несколько выше, чем у ПТФЭ. Эти требования привели к постановке работы по исследованию термодинамики, кинетики и механизма взаимодействия фторполимера Ф42 и его углеродного композита с рядом d-переходных металлов (Ti, Ta, Nb, W, Mo, Re). Результаты, полученные в такого рода исследованиях, позволяют в дальнейшем оптимизировать условия нанесения фторполимерных и углерод–фторполимерных покрытий, определить температурный диапазон их эксплуатации и, что весьма важно, очертить круг металлов и металлических сплавов с фторполимерными покрытиями, пригодных к безопасной эксплуатации с экологической и биологической точек зрения.

В работе приведены результаты исследования процесса взаимодействия металлов Ta, Nb, Ti, W, Mo и Re с сополимером тетрафторэтилена и винилиденфторида (ТФЭ-ВДФ) (Ф42). Установлен комплексный характер протекания процесса в целом и выявлены лимитирующие стадии. Определены кинетические параметры реакций сополимера с Ta, W и  $WO_{3.5}$ . Предложен термодинамический подход к оценке возможности взаимодействия металлов с фторполимерами. Впервые данные системы детально изучены методами масс-спектрометрии (МС), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Определен

состав продуктов взаимодействия фторполимера Ф42 с металлами и предложен возможный механизм процесса. Показано, что реакции взаимодействия фторполимера Ф42 с переходными металлами и их оксидами являются многостадийными автокаталитическими процессами, которые характеризуются периодами индукции, сильно зависящими от температуры, высокими значениями энергии активации и описываются уравнением Праута–Томпкинса  $n$ -го порядка. Найденные термодинамические и кинетические параметры позволили заключить, что изученные реакции взаимодействия фторполимера с переходными металлами протекают по одинаковому механизму. Впервые установлено, что в реакциях фторирования участвуют, главным образом, атомы фтора  $CF_2$  групп, соседствующие с метиленовыми  $CH_2$  группами. Формально можно считать, что реакция Ф42 с металлами сопровождается уменьшением содержания ВДФ звеньев в полимере.

Продемонстрировано «изолирующее» действие углеродного наполнителя в системе Та–фторполимер Ф42. Показано, что незначительная добавка графита в систему М–Ф42 существенно повышает температуру начала взаимодействия металла с фторполимером.

Сформулированы основные требования к металлам при создании фторполимерных покрытий с высокими адгезионными и экологическими характеристиками.