

УДК 541.183 + 547.245

## Новое поколение модифицированных фторполимерами материалов с уникальными техническими характеристиками

М. Р. Муйдинов

*МАХМУД РАХМАТОВИЧ МУЙДИНОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН). Область научных интересов: радиационная химия, модифицирование поверхности твердых тел, озонирование фторорганических соединений.*

142342 Черноголовка, Московская область, ИПХФ РАН, тел. (095)720-49-59 (доб. 2-71-73), (252)2-19-51, E-mail rapin@icp.ac.ru

Разработан общий метод получения различных материалов, модифицированных фторполимерами, с уникальным комплексом свойств. С помощью прививочной полимеризации поверхность материала покрывается тонким слоем (2—10 нм) фторполимера; последующая химическая модификация привитого полимера позволяет получать практически любые сорбенты, используемые в биотехнологии и медицине, а также другие ценные материалы (носители гетерогенных катализаторов, наполнители полимеров, силиконовые каучуки и изделия на их основе, высокотемпературные сверхпроводники).

Для модификации физико-химических свойств полимерных материалов с целью улучшения их эксплуатационных и специальных характеристик широко используется прививочная полимеризация, особенно пострадиационная прививочная полимеризация. Исследованию особенностей этого процесса, а также свойств модифицированных материалов посвящено значительное число работ (см., например, обзор [1]). В общей проблеме модифицирования поверхностных свойств материалов методом радиационной прививки особое место занимает осуществление прививочной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ). Наличие четырех атомов фтора в молекуле ТФЭ обуславливает его высокую реакционную способность, так как энергия раскрытия двойной связи в нем значительно снижена, что способствует легкой гомополимеризации [2].

Нами разработан общий метод синтеза модифицированных перфторполимерами материалов, обладающих уникальным комплексом ценных свойств. Метод заключается в покрытии поверхности исходного материала тонким слоем (2—10 нм) химически связанного фторполимера. Последующая химическая модификация привитого полимера дает возможность синтезировать практически любые сорбенты, используемые в биотехнологии и медицине, а также другие материалы [3].

Метод включает в себя следующие операции:

- 1) выдерживание материала в среде тетрафторэтилена при 273 К;
- 2) медленное охлаждение системы до 77 К и последующий низкотемпературный радиолиз;
- 3) разогрев системы вне зоны облучения; при этом происходит иницирование прививочной полимери-

зации активными центрами или радикалами, образующимися при радиолизе.

С помощью разработанного метода была осуществлена модификация ряда материалов.

1) Модификация сорбционных материалов — создание материалов, сочетающих жесткость, механическую прочность и контролируемую пористость твердой неорганической основы с хемостойкостью, биосовместимостью и специфическими адсорбционными свойствами фторполимеров.

2) Модификация гетерогенного катализатора джигга водорода, используемого для удаления следовых количеств водорода в замкнутых системах (космические объекты, подводный флот, помещения атомных электростанций).

3) Модификация силиконовых каучуков и резинотехнических изделий на их основе, обладающих повышенными прочностью, стойкостью к действию различных растворителей, жидких ракетных топлив, агрессивных сред, антифрикционными свойствами, гидрофобностью, био- и гемосовместимостью.

4) Модификация этилен-пропиленовых эластомеров, обладающих повышенной морозостойкостью, термостойкостью, стойкостью к действиям агрессивных сред, гидрофобностью и антифрикционностью.

5) Модификация высокотемпературных сверхпроводящих материалов.

6) Модификация наполнителей на основе оксида алюминия, кремнезема, каолина, перлита, стекловолокна, металлического алюминия, графита, кокса, технического углерода и др.

### Модифицированные неорганические сорбционные материалы

В настоящее время в мире производится большое число сорбентов и носителей для всех видов хроматографии.

Развитие биотехнологии и медицинской диагностики требует создания новых сорбционных материалов, обладающих механической прочностью, химической стойкостью, стабильностью свойств, хорошей проницаемостью и т.п. Всем этим требованиям наиболее полно отвечают модифицированные перфторполимерами сорбенты на основе кремнезема, оксида алюминия и алюмосиликатов. Как уже отмечалось, создание на поверхности неорганической основы фторполимерного покрытия позволяет получить ком-

позиционный материал, обладающий жесткостью, механической прочностью и контролируемой пористостью твердой неорганической основы, хемостойкостью, биосовместимостью и специфическими адсорбционными свойствами фторполимеров.

Принципиально важным является вопрос об изменении пористой структуры кремнезёмов (удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам) в результате пострадиационной прививочной полимеризации. Было показано, что модифицированные сорбенты сохраняют высокую пористость. Так, при модификации кремнезёмного сорбента марки МПС-250 удельный объем пор снижается от 1,2 до 0,95 см<sup>3</sup>/г, а для МПС-2000 от 2,0 до 1,8 см<sup>3</sup>/г; это означает, что слоем полимера покрыта поверхность не только частиц, но и пор. Толщина полимерного покрытия составляет от 1—3 до 5—10 нм и может изменяться в достаточно широких пределах.

Полученные сорбенты обладают низкой неспецифической сорбцией по отношению к химическим соединениям многих классов, в том числе и биополимерам, высокой адсорбционной емкостью, что позволяет фракционировать смеси высокомолекулярных биополимеров с высокими выходами компонентов при сохранении их активности. Адсорбционные характеристики фторполимерсодержащих неорганических сорбентов сходны с характеристиками для стандартных «обращенных фаз». Однако время удерживания существенно ниже, что особенно важно при хроматографии сильно сорбирующихся биополимеров. Фторполимерсодержащие сорбенты имеют высокую хемо- и термостойкость: стабильны в широком диапазоне рН (1—12), выдерживают длительное нагревание до 200 °С без изменения адсорбционных свойств. Полимерное покрытие не вымывается растворителями. После многократной регенерации адсорбционные качества сорбента и хроматографические характеристики колонок идентичны исходным. Возможно получение сорбентов практически с любыми заданными структурными параметрами и их длительное использование при высоких давлениях без заметного изменения характеристик.

Синтезированные сорбенты применяли для селективной фиксации биологических молекул или для селективного задерживания примесей.

Представляют также интерес сорбенты для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) пептидов (инсулин, брадикинин, лизоцим), разделение которых при использовании обычных коммерческих сорбентов вообще невозможно из-за необратимой сорбции пептидов. Синтезированные сорбенты были использованы и для очистки интерферона от нуклеиновых кислот, разделения витаминов А, Е, К, пчелиного и змеиного ядов и др.

Существенными преимуществами предлагаемых сорбентов (по сравнению с известными ODS-сорбентами) являются высокая скорость разделения, чистота выделяемых объектов, высокая емкость и доступность. Использование модифицированного сорбента позволяет исключить такие длительные стадии, как центрифугирование в градиенте плотности хлорида цезия и экстракцию белков фенолом в генной инженерии.

На основе таких «базовых» модифицированных сорбентов была синтезирована серия катионо- и анионообменников различной емкости. Их обменная емкость не изменялась в ходе долговременной экс-

плуатации колонок в различных условиях. Синтезированные ионообменные сорбенты были использованы для очистки инсулина, получаемого с помощью метода генной инженерии. С помощью упомянутых сорбентов осуществлены полная очистка антибиотика ристомицина сульфата, выделение из культур клеток костного мозга медицинского препарата «Миелопид», а также биологически активных веществ, обладающих иммунорегуляторной, противоопухолевой и дифференцирующей активностью. Применение сорбентов позволило провести одностадийное разделение веществ с хорошими выходами и хорошей воспроизводимостью. Хорошие результаты были получены при выделении интерферона,  $\gamma$ -глобулина из сыворотки и плазмы крови, мочи, желчи и экстрактов различных органов, очистке противоопухолевого препарата «доксорубин».

При многих патологических процессах в организме, а также при консервировании донорской крови наблюдаются более или менее резкие изменения состава крови. Фторполимерсодержащие сорбенты могут быть использованы в качестве гемосорбентов и энтеросорбентов для выведения экзогенных (привнесенных извне) и эндогенных (образовавшихся внутри) токсинов или веществ, препятствующих нормальной жизнедеятельности организма. В критической ситуации удаление даже части таких токсинов приводит к немедленному улучшению состояния больного. Специфическими требованиями, предъявляемыми к таким сорбентам, являются гемо- и биосовместимость.

Используемые в настоящее время для гемосорбции углеродные сорбенты кроме токсичных веществ одновременно удаляют необходимые организму соединения, а также вызывают повреждения форменных элементов крови. Именно из-за наличия био- и гемосовместимости перфторполимерсодержащие сорбенты способны преимущественно адсорбировать нехарактерные для нормального состояния организма вещества экзогенной или эндогенной природы как из крови, так и из желудочно-кишечного тракта.

В существующих способах получения биосовместимых и селективных гемосорбентов используются такие методы, как введение разнополярных групп, капсулирование, нанесение полимерного слоя на поверхность сорбента. Однако при этом селективность сорбентов увеличивается незначительно, но снижаются эффективность извлечения токсичных соединений из крови, объем пор и адсорбционная емкость из-за блокирования толстой (2—5 мкм) пленкой полимера входов в глубь пористой структуры.

В предлагаемом нами методе поверхность углеродных и минеральных гемосорбентов покрывается слоем химически связанного с ней политетрафторэтилена путем пострадиационной прививочной полимеризации после предварительной сорбции мономера. При синтезе фторполимерсодержащих гемосорбентов для инициирования прививочной полимеризации фтормономеров поверхность исходных сорбентов предварительно обрабатывают озоном. Химически связанное и равномерно распределенное тонкое тефлоновое покрытие (2—10 нм) практически не изменяет структуру пор исходного углеродного или минерального носителя и не нарушает их проницаемости. Это подтверждается исследованиями структуры полученных биосовместимых сорбентов адсорб-

ционными и порометрическими методами и с помощью электронного микроскопа.

Для повышения селективности гемосорбентов с поверхностью фторполимерсодержащих сорбентов химически связывают альбумин, иммуноглобулин и другие белки. Фторполимерное покрытие является также хорошей основой для «привязки» белковых структур с целью создания селективного иммуносорбента.

В процессе гемосорбции донорской крови человека количество холестерина в ней снижается в два раза, а мочевины — в три раза. Количество форменных элементов крови до и после очистки практически не изменяется.

Модифицированные фторполимерами сорбенты весьма эффективны для извлечения разнообразных классов биологически активных веществ из сыворотки и плазмы крови, мочи, желчи и экстрактов различных органов. При использовании таких сорбентов возможна практически полная десорбция биологически активных веществ с их поверхности без изменения природных (нативных) свойств этих веществ. Это в свою очередь весьма важно для фармакокинетики лекарственных препаратов и медицинской диагностики.

Другим весьма перспективным направлением является использование синтезированных биосовместимых гидрофобных сорбентов для выделения ценных биологически активных соединений из сточных вод некоторых промышленных производств. Известно, например, что сточные воды кокономотальных производств содержат такие ценнейшие биологически активные вещества, как белки, полипептиды, L-аминокислоты, липиды, жирные кислоты, полисахариды, нуклеиновые кислоты, количество которых может достигать 200 мг/л. Кроме растворимых белков и протеолитических ферментов в сточных водах присутствуют также пептидные гормоны; жировая фракция представлена липидами, диацилглицеридами, насыщенными и ненасыщенными жирными кислотами, лецитинами и стероидными гормонами. В сточных водах обнаружен также ряд ключевых физиологически активных метаболитов.

Все это дает основание считать сточные воды кокономотальных производств ценным источником биологически активных соединений, извлечение которых даст, несомненно, высокий экономический эффект. Нельзя не учитывать и патогенную микрофлору сточных вод кокономотальных цехов.

Очистка и выделение биологически активных веществ и биополимеров из таких сточных вод традиционными методами химической технологии малоэффективны. Нами разработан технологический процесс выделения биологически активных веществ и биополимеров на основе комплексного использования мембранной фильтрации и биосовместимых сорбентов.

Преимуществами этого процесса по сравнению с существующими являются высокая селективность, низкие энергозатраты, простота аппаратного оформления стадий концентрирования, разделения и очистки.

Процесс можно разделить на три стадии.

1) Концентрирование многокомпонентной смеси на биосовместимых сорбентах.

2) Десорбция, включающая выделение и дальнейшую переработку ценных соединений и утилизацию отходов. На данной стадии белки можно подвергнуть гидролизу и выделить отдельные аминокислоты, которые сами являются дорогостоящими коммерчески-препаратами. Возможно также использование белково-жировых гранул, брикетов и т.п. в качестве белковых добавок в корм животным.

3) Микробиологическая очистка сточной воды путем озонирования и УФ-облучения. Очищенная и обеззараженная вода далее вновь может подаваться в кокономотальные цехи.

Таким образом, формируется замкнутая экономически целесообразная рециркуляция сточных вод.

Разработанный метод использовали также для получения углеродных материалов с поверхностью, покрытой химически связанным с ней слоем политетрафторэтилена. Полученные модифицированные углеродные материалы могут быть использованы в качестве наполнителей для фторполимеров. При этом увеличивается степень совместимости фторполимера и наполнителя, а также гомогенность всей композиции. Модификация углеродных сорбентов, используемых в качестве катализаторов, увеличивает их селективность и сроки службы. При использовании таких материалов в медицине для очистки крови (метод гемосорбции) и других физиологических жидкостей, очистки лекарственных препаратов и пищевых продуктов исключаются нежелательные побочные реакции.

Из-за отсутствия на поверхности модифицированных активных углей так называемых поверхностных оксидов, образующихся на поверхности микропор немодифицированных углей при адсорбции воды, они могут применяться для рекуперации паров органических растворителей, особенно во влажных условиях. В случае модифицированных политетрафторэтиленом активных углей адсорбция паров органических растворителей во влажных условиях не изменяется. Кроме того, облегчается десорбция сорбированных веществ. Предполагаемые области применения таких гидрофобных адсорбентов: а) рекуперация органических растворителей на химических, текстильных, полиграфических, мебельных предприятиях и др.; б) рекуперация углеводородов (легких бензиновых и газоконденсатных фракций) на предприятиях нефтегазового комплекса, паров бензина в автомобиле и т.п.); в) очистка газовых выбросов предприятий (особенно выбросов с влажностью более 80%); г) при производстве бескоробочных адсорбционных респираторов, а также противогазных коробок специального климатического исполнения (для работы в условиях влажности выше 80%); д) приборостроение и аналитическая химия (в хроматографических колонках и концентраторах для газовой и жидкостной хроматографии).

#### **Модифицированные гетерогенные катализаторы**

Удаление следовых количеств водорода на атомных электростанциях, предприятиях электрохимической промышленности, радиационно-химических производствах, в замкнутых системах (космические объекты, подводный флот), где предъявляются высокие требования к обеспечению безопасности, является особенно актуальной проблемой. Для этого необхо-

димы катализаторы, работающие при комнатной температуре и часто во влажных условиях.

В литературе не описаны способы повышения устойчивости палладиевых катализаторов, позволяющие сохранить высокую каталитическую активность в процессе окисления водорода при относительной влажности реакционной среды выше 70%.

Лучший на сегодняшний день промышленный гидрофобный катализатор получается при использовании в качестве гидрофобизатора суспензии фторопласта Ф-4ДВ. Размеры частиц порошка этой суспензии составляют доли микрометра. Они значительно (примерно на порядок) превышают размеры пор керамической основы и при пропитке не проникают в массу стержня [17]. При окислении водорода до воды на незащищенной поверхности гидрофильного носителя промышленного катализатора и на поверхности катализатора образуется гидратный слой, резко снижающий активность катализатора. Поэтому известные каталитические системы могут эффективно окислять молекулярный водород до воды лишь при достаточно высокой температуре (60—100 °С) и значительном содержании водорода в газовой фазе (>3% (об.)).

Для устойчивой работы катализатора дожига водорода при комнатной температуре в условиях повышенной влажности (относительная влажность 70—100%) необходимо осуществить надежное гидрофобное покрытие носителя катализатора равномерным тонким слоем химически связанного полимера. Такой катализатор должен удовлетворять следующим требованиям.

1) Слой привитого полимера на поверхности пористого носителя должен препятствовать непосредственному контакту поверхности носителя с молекулами окружающей среды (ингибирующими, в конечном счете, каталитическую активность катализатора).

2) Прививаемый полимер должен обладать минимальной адсорбционной активностью по отношению к продуктам реакции и особенно к соединениям, ингибирующим каталитическую активность катализатора.

3) Прививка полимера не должна приводить к сильному изменению пористой структуры носителя и экранированию поверхности нанесенного катализатора.

4) Полимерное покрытие на поверхности носителя должно быть равномерным, несмываемым и химически стабильным.

5) Толщина полимерного покрытия должна способствовать «залечиванию» мелких трещин и микропор с диаметром меньше чем 1—2 нм, в результате чего исключается капиллярная конденсация водяного пара при температуре, заметно превышающей температуру конденсации на плоскости.

6) Процесс прививки не должен ухудшать селективность катализатора.

Предлагаемый нами метод модифицирования катализаторов дожига водорода заключается в формировании путем прививочной полимеризации тонкого (2—5 нм) полимерного покрытия из адсорбированного на поверхности носителя фтормономера. Данный метод, повышая гидрофобность, долговечность, износостойкость и устойчивость носителя катализатора, позволяет сохранить высокую удельную скорость каталитического процесса дожига водорода при относительной влажности реакционной среды

выше 70% и высокую удельную поверхность катализатора.

Кроме того, модифицированный катализатор приобретает устойчивость к действию ингибиторов процесса каталитического окисления водорода и длительно сохраняет высокую каталитическую активность.

Создание на поверхности носителя исходного гетерогенного катализатора равномерного, химически связанного с поверхностью носителя фторполимерного покрытия дает возможность, сохраняя жесткость, механическую прочность и пористость твердого носителя и каталитическую активность нанесенного катализатора, придать композиционному гетерогенному катализатору гидро- и олеофобность, хемостойкость, инертность и специфические адсорбционные свойства фторполимеров. В предлагаемом способе получения гидрофобного гетерогенного катализатора фторполимерное покрытие химически привязано к поверхности носителя, не затрагивая активные центры нанесенного катализатора, и распределено по всей поверхности носителя на уровне монослоя, сохраняя высокую удельную поверхность носителя. Порометрические исследования структурных характеристик таких катализаторов показали, что материал сохраняет высокую исходную пористость. Толщину полимерного покрытия можно менять в достаточно широких пределах. Одновременно гидрофобное фторполимерное покрытие позволяет «залечивать» мелкие трещины и микропоры диаметром меньше чем 1—2 нм, в результате чего резко уменьшается капиллярная конденсация водяного пара.

Разработанный нами метод дает возможность гидрофобизировать пористые носители катализаторов практически любой дисперсности. В отличие от процесса гидрофобизации нанесением фторполимерного слоя из суспензии фторопласта Ф-4ДВ, прививочная полимеризация предварительно сорбированного из газовой фазы фтормономера позволяет модифицировать всю поверхность (внешнюю поверхность частиц и поверхность пор). Такое химически связанное с поверхностью и равномерно распределенное фторполимерное покрытие в несколько тысяч раз тоньше, чем покрытие, полученное из суспензии. Практически весь нанесенный на поверхность носителя катализатор доступен для участия в каталитическом процессе; кроме того увеличивается прочность катализатора. При использовании таких катализаторов продукты каталитических реакций легко удаляются с поверхности катализатора, и поэтому развитая пористая структура гетерогенного катализатора сохраняется.

После модификации поверхности носителя гидрофобного гетерогенного катализатора перфторполимерами процесс окисления водорода на его поверхности становится возможным при температуре 20—25 °С и содержании водорода  $\geq 0,05\%$  (об.), т.е. при содержании водорода примерно на два порядка меньше его опасной концентрации в окружающей среде. Сравнительные характеристики промышленного и модифицированного катализатора приведены в таблице.

Преимуществами гидрофобизированного катализатора являются:

неизменность удельной поверхности гетерогенного катализатора;

**Сравнительные характеристики промышленного и модифицированного катализатора при относительной влажности газовой смеси  $\geq 70\%$**

Параметр	Катализатор	
	промышленный	модифицированный
Скорость подачи газовой смеси, л/ч	3	50—80
Содержание водорода, % (об.)	3	0,05—0,5
Температура, °С	80	25
Конверсия водорода, %	$\leq 95$	$\leq 97$

отсутствие необходимости зачастую технически сложного процесса подогрева катализатора (отсутствие открытых горячих поверхностей, защита от искрообразования и т. д.);

устойчивость катализатора к каталитическим ядам и ингибиторам;

повышенная эксплуатационная прочность;

гидрофобность поверхности носителя;

возможность окисления водорода на поверхности катализатора при температуре 20—25 °С и содержании водорода 0,05—0,5% (об.);

повышенная конверсия водорода (до 97%);

повышенная скорость подачи воздуха, содержащего водород (50—80 л/ч);

малый проскок водорода (0,002% (об.)) при содержании водорода 0,09% (об.) и его конверсии 97%.

По разработанной нами технологии возможна модификация как новых, так и отработавших свой срок катализаторов.

### **Модифицированные силиконовые каучуки**

Силиконовые каучуки наряду с комплексом ценных свойств (термостойкость, морозоустойчивость, отличные диэлектрические свойства и т.д.) имеют ряд недостатков: невысокие прочностные показатели, нестойкость к действию органических растворителей, жидких ракетных топлив, горячих растворов кислот и щелочей, некоторых твердых солей (например, хлоридов алюминия и железа). Поэтому большой интерес представляет модификация полисилоксанов путем прививочной сополимеризации, таких мономеров, как, например, тетрафторэтилен.

Разработанный нами метод позволяет проводить эффективную прививку тетрафторэтилена к различным силиконовым каучукам и эластомерам. При выдерживании силиконовых каучуков в среде тетрафторэтилена при 273 К происходит частичное растворение и сорбция мономера в матрице силиконового каучука; при последующем медленном охлаждении системы силиконовый каучук—тетрафторэтилен до 77 К часть мономера остается сорбированной в силиконовом каучуке и не образует собственной кристаллической фазы.

Показано, что в кристаллических полисилоксанах удается удерживать значительные количества (~20% от массы каучука) сорбированного тетрафторэтилена, не образующего собственной кристаллической фазы.

Образцы кристаллического силиконового каучука (СКТ), содержащего ~20% (от массы каучука) сорбированного тетрафторэтилена, подвергали действию  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  при 77 К. При размораживании радиолитизированных образцов в калориметре тепловыделение, связанное с полимеризацией тетрафторэтилена, регистрируется уже при 87—90 К, т.е. задолго до температуры плавления тетрафторэтилена (131 К). Пострадиационная полимеризация тетрафторэтилена протекает и в температурной области между температурами плавления тетрафторэтилена и СКТ. При плавлении СКТ постполимеризация тетрафторэтилена прекращается.

С ростом содержания политетрафторэтилена, образовавшегося в порах СКТ, удельная теплота плавления СКТ монотонно уменьшается. Естественно, что прививка тетрафторэтилена к СКТ затрудняет кристаллизацию, что приводит к уменьшению количества кристаллизующегося СКТ и уменьшению теплоты плавления. Однако для искусственно приготовленных смесей политетрафторэтилена и СКТ того же состава удельная теплота плавления СКТ не зависит от количества введенного политетрафторэтилена.

Получить привитые сополимеры политетрафторэтилена и СКТ методом совместного облучения при температурах более высоких, чем температура плавления каучука, не удается. Если облучать образец СКТ с растворенным в нем тетрафторэтиленом при комнатной температуре, то уже при дозе 1 кГр наблюдается 80%-я конверсия тетрафторэтилена. Происходит быстрая гомополимеризация тетрафторэтилена в газовой фазе, и растворенный в СКТ мономер интенсивно испаряется. Привитой полимер в этом случае не образуется.

Образование привитого сополимера подтверждается следующими фактами:

1) полимеризацию сорбированного тетрафторэтилена инициируют только активные центры, образовавшиеся при радиолитизе каучука;

2) с ростом количества привитого тетрафторэтилена теплота плавления кристаллов каучука монотонно снижается, тогда как для специально приготовленных механических смесей политетрафторэтилена и СКТ удельная теплота плавления кристаллитов остается неизменной;

3) привитой полимер с небольшим содержанием коротких привитых цепочек политетрафторэтилена растворяется в бензоле; в ИК-спектрах такого сополимера присутствуют области поглощения, характерные для политетрафторэтилена.

Для проверки возможности практического применения предложенного нами метода прививочной полимеризации тетрафторэтилена в кристаллической матрице силиконовых каучуков были использованы промышленные композиции на основе силиконовых каучуков и резин. Хотя они и содержат ряд ингредиентов (аэросил, оксиды металлов, тальк, графит, технический углерод и др.), однако при фазовом анализе заметных отклонений от чистых полисилоксанов не наблюдается; для таких резин также эффективно протекает сорбция тетрафторэтилена. При аналогичном определении сорбируемости тетрафторэтилена в кристаллической матрице этих резин получены результаты, мало отличающиеся от чистых полисилоксанов.

Пострадиационную прививочную полимеризацию тетрафторэтилена на промышленные силиконовые резины проводили так же, как и для чистых полисилоксанов. Она протекает при размораживании предварительно выдержанных в среде тетрафторэтилена при 273 К и радиолизованных при 77 К образцов промышленных силиконовых резин.

При модификации свойств промышленных силиконовых РТИ не требуется предварительная их обработка и очистка. Модифицированные силиконовые материалы имеют повышенную прочность, стойкость к действиям различных растворителей, жидких ракетных топлив, агрессивных сред, антифрикционность, гидрофобность, био- и гемосовместимость. Такие материалы могут быть использованы в машиностроении, электротехнике, химической и фармацевтической промышленности, в медицине и в медицинской технике и др.

### Модифицированные этилен-пропиленовые эластомеры

Химически инертные и перспективные в техническом отношении этилен-пропиленовые эластомеры (СКЭП) обладают высокими динамическими и механическими свойствами, озоно-, атмосферо- и термостойкостью. Однако низкая морозостойкость, потеря прочности при длительной эксплуатации при низких температурах и недостаточно хорошая стойкость к действию агрессивных сред ограничивает их применение. В связи с этим весьма большой интерес представляет модификация этилен-пропиленовых эластомеров путем прививочной полимеризации.

Для осуществления пострадиационной прививки тетрафторэтилена на СКЭП использовали разработанный нами метод, позволивший проводить эффективную прививку тетрафторэтилена и некоторых других виниловых мономеров на кристаллические матрицы силиконовых каучуков и эластомеров.

При глубоком охлаждении этилен-пропиленовый эластомер переходит в стеклообразное состояние. При размораживании такого образца калориметр регистрирует лишь характерное изменение теплоемкости, связанное с переходом из стеклообразного состояния в вязкоэластическое — расстекловывание при  $T_c \sim 213$  К.

При выдерживании в запаянной стеклянной ампуле образцов СКЭП в среде тетрафторэтилена при 273 К мономер частично растворяется в СКЭП. При замораживании такого образца растворенная в полимере часть тетрафторэтилена не образует собственной кристаллической фазы, а остается в застеклованном виде в полимерной матрице. Нерастворившаяся часть тетрафтор-этилена при охлаждении ниже температуры плавления образует собственную кристаллическую фазу. На калориметрической кривой размораживания такого образца наблюдается плавление нерастворившейся части тетрафторэтилена при 131 К и расстекловывание СКЭП при  $\sim 213$  К. По уменьшению теплоты плавления тетрафторэтилена для образцов, только что приготовленных, по сравнению с выдержанными определенное время при 273 К, можно рассчитать долю растворенного тетрафторэтилена. Оказалось, что эта доля вначале растет со временем выдерживания при 273 К (до  $\sim 30$  ч), а затем достигает предельного значения  $\sim 5$ —6%.

При размораживании в калориметре вне зоны облучения образцов,  $\gamma$ -облученных при 77 К, наблюдается небольшое тепловыделение в области плавления избытка тетрафторэтилена. Наличие постполимеризации вблизи температуры плавления облученного твердого тетрафторэтилена не раз отмечалось. При дальнейшем размораживании в области расстекловывания СКЭП наблюдается тепловыделение, связанное с прививочной полимеризацией тетрафторэтилена на полимерную матрицу.

Таким образом, при размораживании системы СКЭП—тетрафторэтилен, подвергнутой низкотемпературному радиолузу, наблюдается гомополимеризация вблизи температуры плавления твердого тетрафторэтилена и прививочная полимеризация, наиболее интенсивная в области расстекловывания СКЭП. При дозе предварительного облучения 50 кГр выход гомополимера тетрафторэтилена составляет  $\sim 1\%$  (по отношению к количеству тетрафторэтилена, образующего собственную кристаллическую фазу). Привитой полимер может быть легко отделен от гомополимера растворением в бензоле.

Обнаружено, что выход привитого полимера возрастает с ростом времени предварительного растворения тетрафторэтилена в СКЭП, т.е. с ростом доли растворенного тетрафторэтилена. При одинаковой доле растворенного тетрафторэтилена выход привитого сополимера повышается с ростом дозы предварительного облучения.

Предварительное растворение тетрафторэтилена в СКЭП проводят для повышения эффективности использования макрорадикалов СКЭП. Из-за плохой растворимости тетрафторэтилена в СКЭП удается достичь лишь 4—5%-й прививки.

Оказалось, что в условиях проведения пострадиационной прививки наличие растворенного в полимерной матрице кислорода существенно ускоряет полимеризационный процесс. Однако при этом существенно увеличивается выход гомополимера, а не привитого полимера. Если перед облучением из полимерной матрицы не удалять растворенный в ней кислород, то при размораживании таких образцов в области 200—260 К наблюдается интенсивное тепловыделение, связанное с полимеризационным процессом. Однако, как это было показано в случае СКЭП, выход привитого (растворимого в бензоле) полимера составляет  $\sim 1,5\%$  (как и в отсутствие кислорода). Таким образом, при осуществлении пострадиационной прививки тетрафторэтилена на СКЭП примесь кислорода существенно увеличивает выход гомополимера. Такие же результаты получены при использовании в качестве полимерной подложки других полимеров. Расхождение встречающихся в литературе данных по количеству образующегося привитого полимера можно объяснить различными условиями проведения процесса низкотемпературной радиационной прививки (полной удалением растворенного в полимерной матрице воздуха).

Нами было показано, что ускоряющее действие кислорода связано с образованием озона при низкотемпературном радиолузе кислорода. Озон реагирует с тетрафторполимером в момент его плавления, а продукты этой реакции являются эффективными инициаторами гомополимеризации тетрафторэтилена [18]. Это необходимо принимать во внимание при

исследовании низкотемпературной прививочной полимеризации.

Таким образом, при низкотемпературном радиолизе системы эластомер—растворенный тетрафторэтилен образуются лишь стабилизированные активные центры. При последующем разогревании вне зоны облучения вблизи температуры расстекловывания матрицы происходит инициирование прививочной полимеризации макрорадикалами эластомера. Такая возможность связана с увеличением диффузионной подвижности при переходе системы в вязкоэластическое состояние. При этом в прививочной полимеризации участвует в основном лишь мономер, растворенный в полимерной матрице.

Модифицированные этилен-пропиленовые эластомеры обладают повышенной морозостойкостью, термостойкостью, стойкостью к действиям агрессивных сред, гидрофобностью и антифрикционностью, что может иметь практическое значение для увеличения поверхностного скольжения уплотнительных резинотехнических изделий на их основе, эксплуатирующихся в подвижных узлах различных агрегатов.

При аналогичной обработке изделий на основе СКЭП увеличивается сопротивление истиранию. Следует отметить, что использование описанного выше метода позволило получить не поверхностно привитые (как в случае модифицирования поверхности резин в тлеющем разряде), а объемно привитые материалы с равномерным распределением привитых молекул политетрафторэтилена.

Дополнительная модификация поверхности изделий из эластомеров придает им способность работать при низких температурах.

#### **Модифицированные минеральные наполнители**

Путем пострадиационной прививочной полимеризации фтормономеров синтезированы фторполимерсодержащие наполнители на основе оксида алюминия, кремнезема, каолина, перлита, стекловолокна, металлического алюминия, графита, кокса, технического углерода и др. Обнаружено, что при радиационной полимеризации на поверхности оксида алюминия, каолина и кремнезема возникают термически стабильные активные центры, способные к активному инициированию прививочной полимеризации тетрафторэтилена. Эффективными инициаторами полимеризации фтормономеров на поверхности наполнителей являются озон и озониды фторолефинов.

В резинах на основе фторкаучуков из-за практического отсутствия химического сродства фторкаучука и наполнителя и, следовательно, смачиваемости каучуком частиц наполнителя усиливающий эффект наполнителей незначителен. Для обеспечения прочной связи фторполимерных макромолекул с поверхностью наполнителя возможны два пути: поверхностная химическая модификация наполнителя и химическая прививка фторполимера к поверхности наполнителя.

Одним из основных путей направленной модификации наполнителей является радиационная прививочная полимеризация. Нами разработан метод, позволяющий проводить эффективную радиационную прививку ТФЭ на поверхности различных наполнителей.

Таким методом созданы фторполимерные покрытия из тетрафторэтилена на порошках металлов (Al и

др.), оксидах Al, Mg, Ti и др., а также на пористых кремнеземах и каолине.

Для инициирования прививочной полимеризации фтормономеров поверхность наполнителей предварительно обрабатывают озоном. Сорбированные на поверхности наполнителей озониды перфторолефинов иницируют полимеризацию фтормономеров [18]. Однако в этом случае фторполимер не связан химически с поверхностью наполнителя.

Очень эффективной оказалась прививочная полимеризация тетрафторэтилена на поверхности предварительно радиолизированных перлита, оксида алюминия, каолина, кремнезема и металлического алюминия. Модифицированные наполнители хорошо совмещаются и равномерно распределяются в фторполимерной матрице.

Разработанный метод можно применять не только для модификации поверхности наполнителей фторполимеров, но и для полимеризационного наполнения, при котором наполненный фторполимерный композит получается непосредственно в процессе полимеризации фтормономера. При этом достигается совместимость наполнителя с фторполимерной матрицей непосредственно на стадии получения композитов. Они представляют собой легко перерабатываемые в изделия, сыпучие гомогенные продукты с заданным содержанием наполнителя.

Эти композиты можно использовать как непосредственно для получения нужных изделий, так и в качестве добавок в фторполимеры или фторкаучуки для их модифицирования.

#### **Модифицированные высокотемпературные сверхпроводящие материалы**

Как известно, в реальных условиях в любом твердом теле имеются разнообразные структурные дефекты (например, мельчайшие трещинки), которые ответственны за уменьшение прочности материала. Совокупность явлений, которые заключаются в изменении механических свойств твердых тел под влиянием поверхностных физико-химических процессов, вызывающих снижение поверхностной энергии твердого тела, известна под названием эффекта Ребиндера. Изменения свойств могут быть весьма разнообразными. В одних случаях они приводят к облегчению разрушения, т.е. к развитию трещины в твердом теле; при этом прочность может уменьшаться в три—пять раз. Вместе с тем уменьшается долговечность, т.е. время, необходимое для разрушения твердого тела под действием заданного напряжения. Многообразие форм проявления эффекта Ребиндера вызывается различными физико-химическими процессами, развивающимися на границе раздела фаз.

Высокотемпературные сверхпроводящие (ВТСП) материалы быстро разрушаются под действием воды и других химически активных компонентов среды. При изучении поверхности ВТСП методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружены аномально высокие количества углерода и кислорода вследствие сорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Наличие микроскопических неоднородностей ограничивает применение ВТСП. Свойства ВТСП могут также нарушаться в результате изменения состава и структуры их поверхности из-за различного рода воздействий, а также ка-

пиллярной конденсации паров воды в их порах, т.е. образования жидкой фазы в микропорах.

Химически связанные, равномерно распределенные хемостойкие гидрофобные фторполимерные покрытия надежно изолируют высокотемпературные сверхпроводящие материалы от влияния внешней среды. Пассивированные образцы таких материалов при экспозиции на воздухе и в воде в течение одного месяца практически не изменяли своих сверхпроводящих свойств.

Стабилизацию обычно проводят путем нанесения слоя, изолирующего систему от внешней среды, например путем покрытия поверхности слоем железа, золота, меди, алюминия, германия или кремния. Одним из эффективных способов осуществления гидрофобизации поверхности оксидных твердых дисперсных материалов является метод радиационной прививочной полимеризации фторсодержащих мономеров, успешно зарекомендовавший себя при модифицировании поверхностей различной природы.

Нами проведена пассивация поверхности высокотемпературных сверхпроводящих материалов путем прививочной полимеризации тетрафторэтилена. В результате прививочной полимеризации тетрафторэтилена на поверхности такого материала образуется тонкое (~1—3 нм) гидрофобное полимерное покрытие, прочно удерживающееся за счет химических связей [11, 14].

При сравнении стабильности исходных и модифицированных ВТСП при действии воздуха, воды, растворов кислот и щелочей было показано, что модификация ВТСП значительно повышает их устойчивость к таким воздействиям с сохранением сверхпроводящих свойств.

Пассивация поверхности ВТСП путем прививочной полимеризации тетрафторэтилена является эффективным методом стабилизации электрофизических свойств ВТСП. Полученные модифицированные образцы ВТСП гидрофобны и устойчивы к влиянию влаги и других химически активных компонентов окружающей среды и обладают химической инертностью привитого гидрофобного покрытия из политetraфторэтилена. Прививочная полимеризация тетрафторэтилена на поверхности носителя катализатора устраняет («залечивает») микропоры, трещины и пустоты с размерами меньше чем 2 нм, что резко увеличивает устойчивость и прочность хрупких и пористых высокотемпературных оксидных сверхпроводящих материалов в самых различных средах независимо от температуры и продолжительности работы.

### Заключение

Таким образом, модифицированные фторполимерами материалы находят широкое практическое применение. Они могут быть использованы для сорбции

из газовой и жидкой фазы, в гетерогенном катализе, для различных видов хроматографии, концентрирования и анализа органических и неорганических соединений, в медицине и медицинской промышленности, в биотехнологии, для синтеза наполненных фторполимерных композиционных материалов.

Широкий диапазон возможных применений таких материалов может быть расширен последующей направленной модификацией привитого полимера путем внедрения различных функциональных групп.

Полученные экспериментальные данные являются основой для разработки новых и оптимизации существующих процессов полимеризации и полимеризационной модификации поверхности с целью создания материалов с заданными свойствами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Цетлин Б.Л., Власов А.В., Бабкин И.Ю. Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 108—185.
2. Волкова Е.В., Зимаков П.В., Фокин А.В. и др. Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 109—113.
3. Муйдинов М.Р. Наука — производству, 1998, №3, с. 13—23.
4. Муйдинов М.Р. Дис...канд. хим. наук. Черногловка: ИПХФ РАН, 1979.
5. Муйдинов М.Р., Асамов М.К. В сб.: Тез. докл. на Межд. симп. по макромолекулярной химии. М.: Наука, 1978, т. 4, с. 64.
6. Муйдинов М.Р., Бойков П.Я. В сб.: Тез. докл. V Всерос. конф. хирургов. Химки, Моск. обл., 2000, с. 48—49.
7. Муйдинов М.Р. В сб.: Тез. докл. I Всерос. сем. по нанохимии и наночастицам. Черногловка, 2000, с. 36.
8. Кузина С.И., Муйдинов М.Р., Михайлов А.И. Ж физ. химии РАН, 2001, т. 75, № 8, с. 1486—1491.
9. А. с. СССР № 4449700/31-26, 1988.
10. А. с. СССР № 4725829/31-04, 1989.
11. А. с. № 1649949, 1991.
12. Муйдинов М.Р. В сб.: Тез. докл. V Всерос. конф. «Сырье и материалы для резиновой промышленности. Москва, 1999, с. 29.
13. Муйдинов М.Р. Там же, с. 43.
14. Муйдинов М.Р. Наука — производству, 2000, № 10, с. 34.
15. Муйдинов М.Р. Техника машиностроения, 2001, № 1, с. 76—88.
16. Муйдинов М.Р. В сб.: Автореф. докл. III межд. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии», Санкт-Петербург, 2001, с. 368—369.
17. Щербакова М.В., Шепелин В.А., Дзисяк А.П., Алфимов В.И. Хим. пром-сть, 1986, № 3, с. 167—170.
18. Муйдинов М.Р. Рос хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. 46, № 3, с. 72.