

**МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ЦЕНТР АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
В ОБЛАСТИ ФИЗИКИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ
ПРИ ПРЕЗИДИУМЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**ВОЕННАЯ АКАДЕМИЯ РАДИАЦИОННОЙ, ХИМИЧЕСКОЙ
И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ**

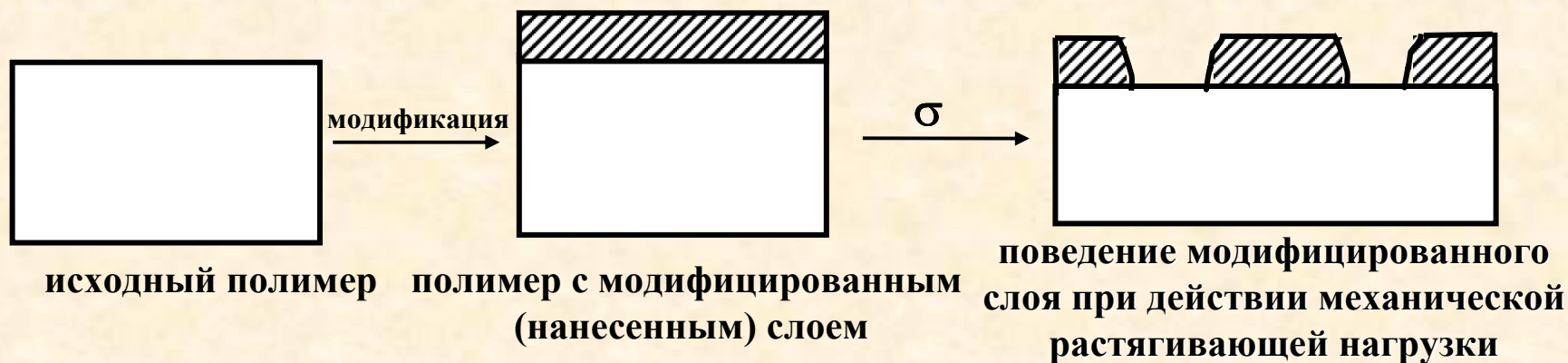
В.Г.НАЗАРОВ, В.П.СТОЛЯРОВ, Л.А.ЕВЛАМПИЕВА, В.А.БАРАНОВ

***Структура и свойства
поверхностно
фторированных полимеров***

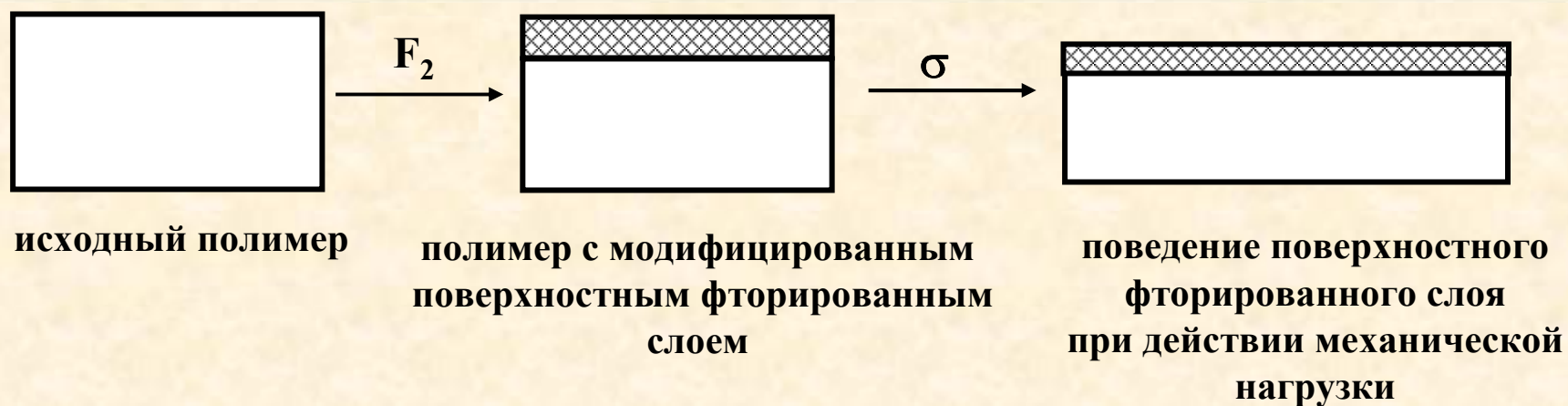
Москва - 2006

1

1. Модификация полимерного материала нанесением поверхностного слоя

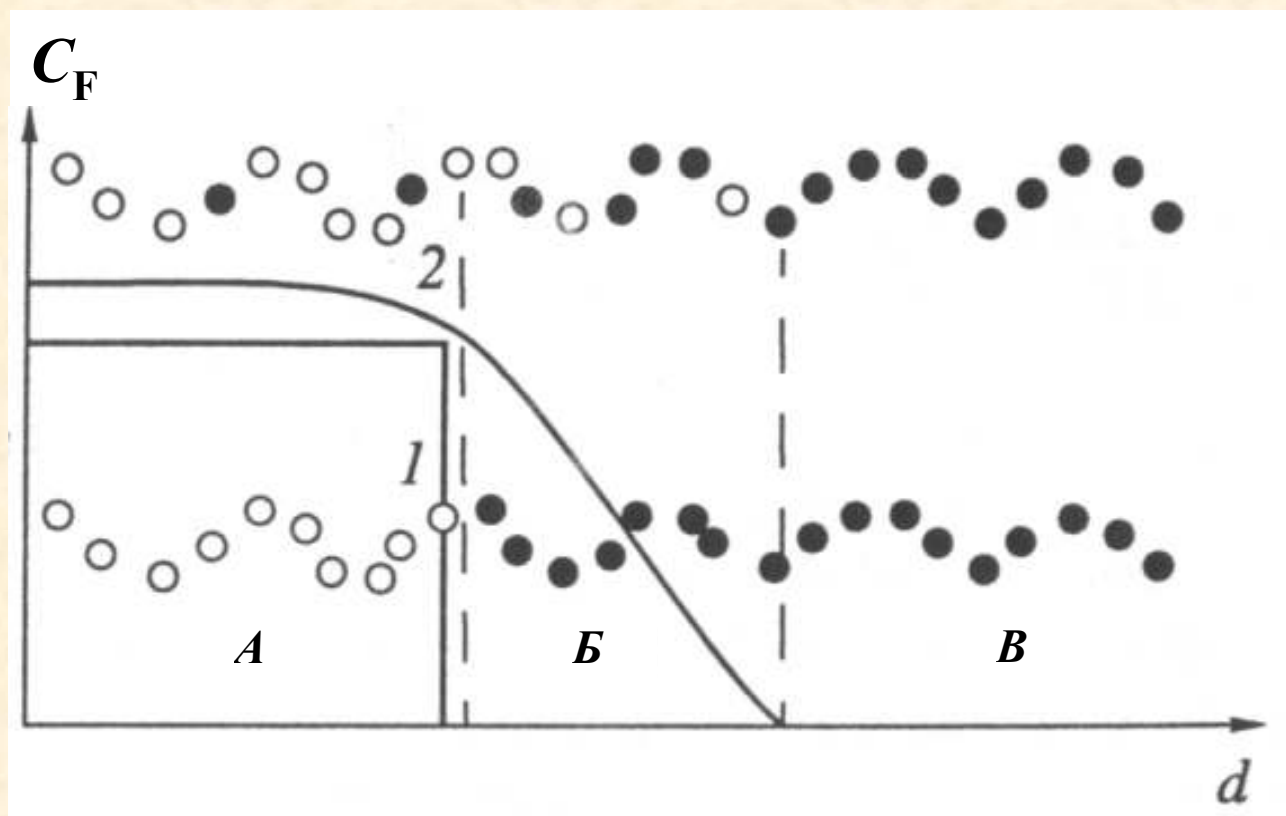


2. Модификация поверхности полимерного материала методом гетерофазного фторирования



2

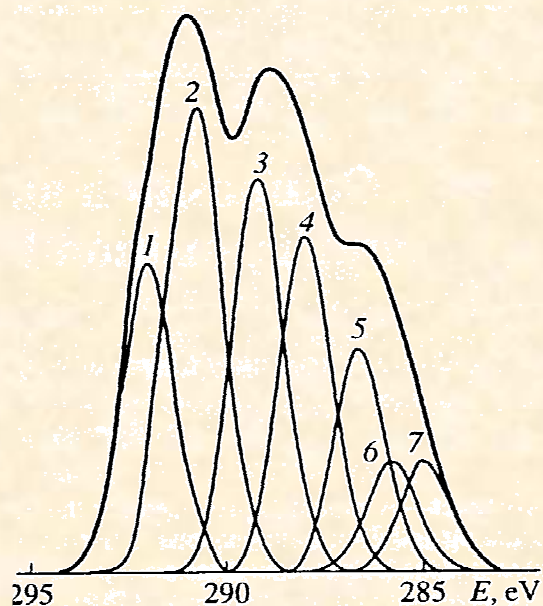
Схема концентрационного профиля функциональных групп по толщине полимера при фронтальном (1) и «диффузионном» (2) развитии процесса модификации и соответствующие гипотетические «проходные» макромолекулы



**Характеристические энергии структурных
фторсодержащих фрагментов в ПЭНП по методу ЭСХА**

Структурный фрагмент	E, eV
-CH₂-CH₂- (1)	285.0
-CH₂-CH₂-CHF- (2)	285.8
(-CH₂-CH₂-CF₂-)(-CHF-CH₂-CHF-) (3)	286.5
-CH₂-CHF-CH₂- (4)	287.9
-CHF-CHF- (5)	289.1
-CH₂-CF₂-CH₂- (6)	291.9
-CF₂-CF₂- (7)	290.7

Спектр ЭСХА фторированной пленки ПЭНП. Номера кривых соответствуют номерам фрагментов на слайде 3



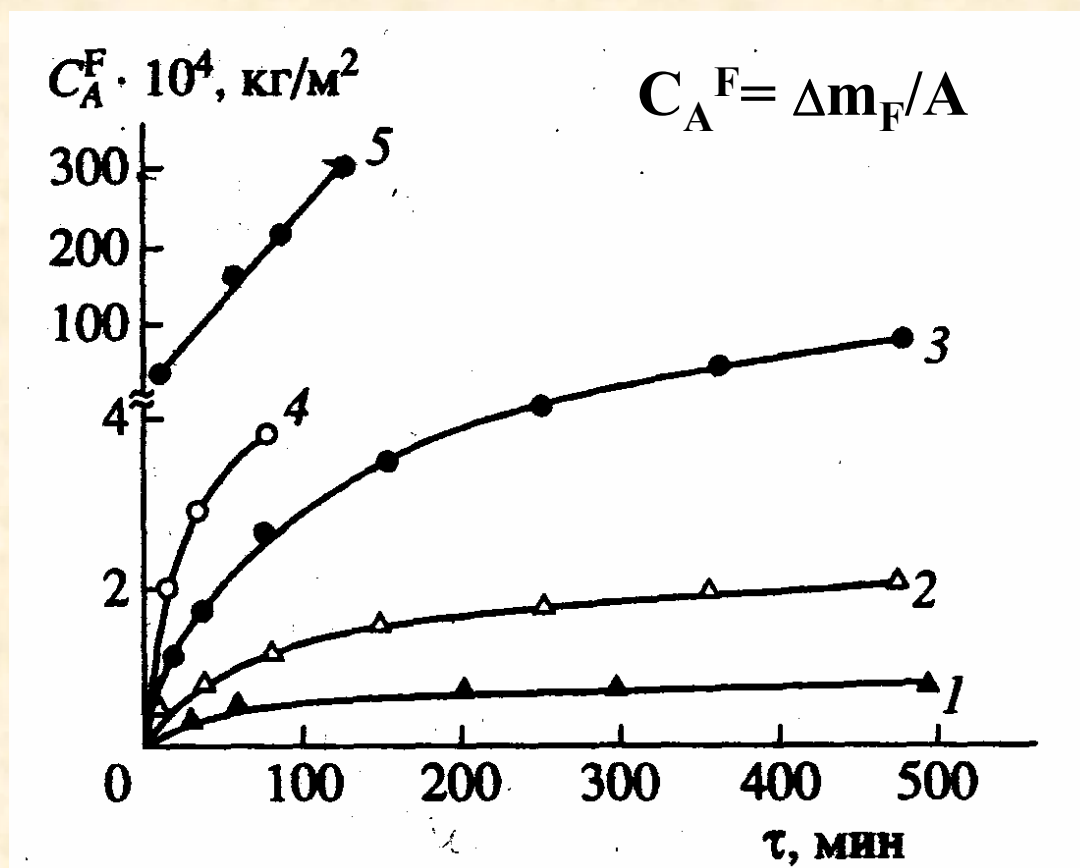
Результаты анализа спектров ЭСХА фторированных образцов ПЭНП

Время фторирования, мин	$C_F^A \times 10^4$, кг/м ² (данные элементного химического анализа)	F : C*	CF ₂ : CH ₂ *
40	0.7	1.0	0.4
60	1.0	1.1	2.8
1440	4.1	1.3	14
2880	6.8	1.5	29

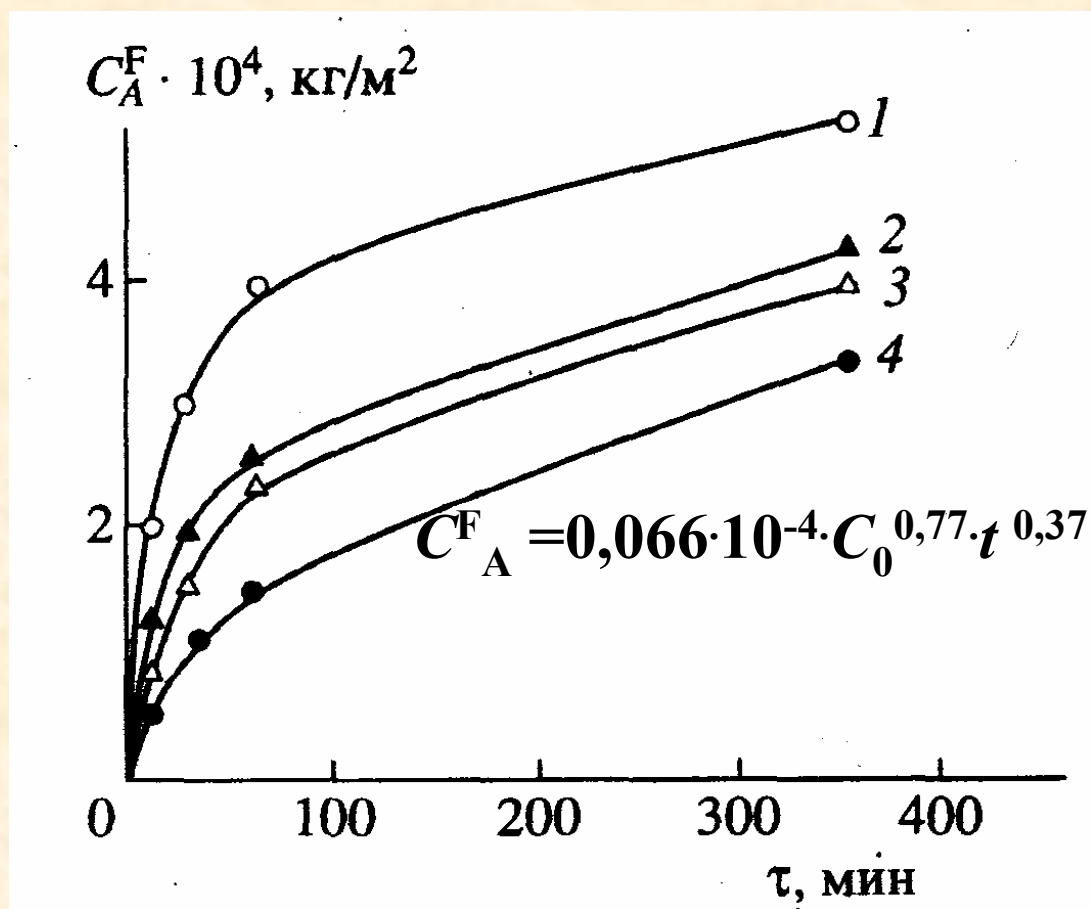
* Глубина анализа 50 Å°

5

**Кинетические зависимости степени фторирования
пленок ПЭНП при концентрации фтора:
1 (1), 5 (2), 15(3) и 30 (4) об. %
и резины на основе НК (5) 15 об. %**

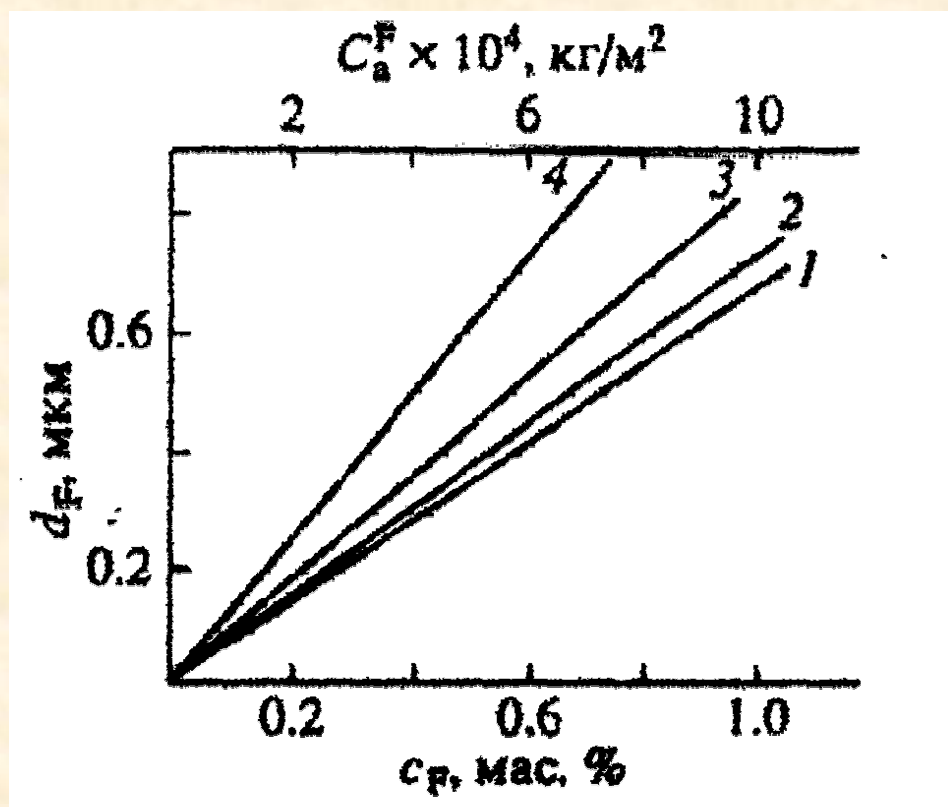


Кинетические зависимости степени фторирования пленок ПП (1), ПЭНП (2), ПЭВП (3) и СВМПЭ (4)

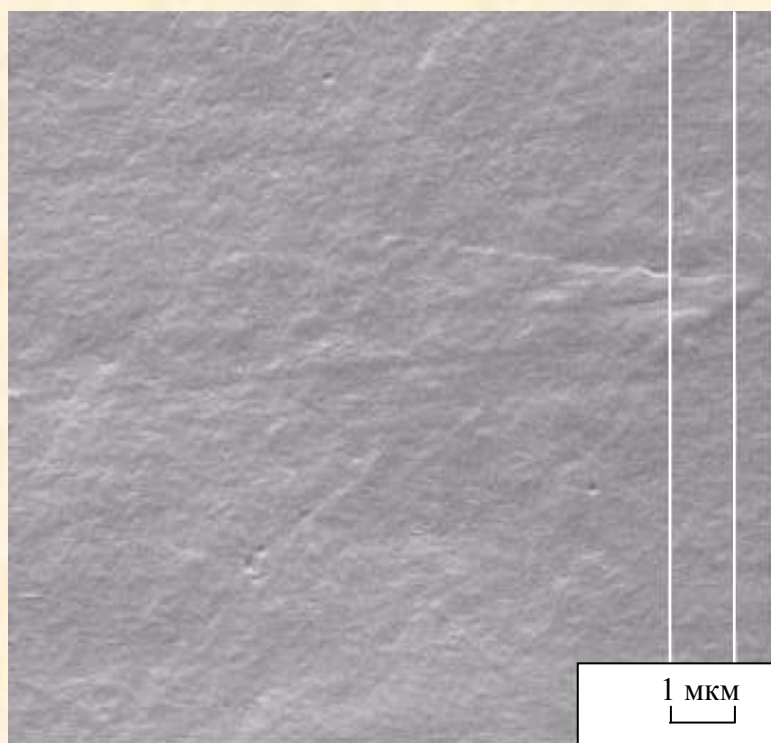


7

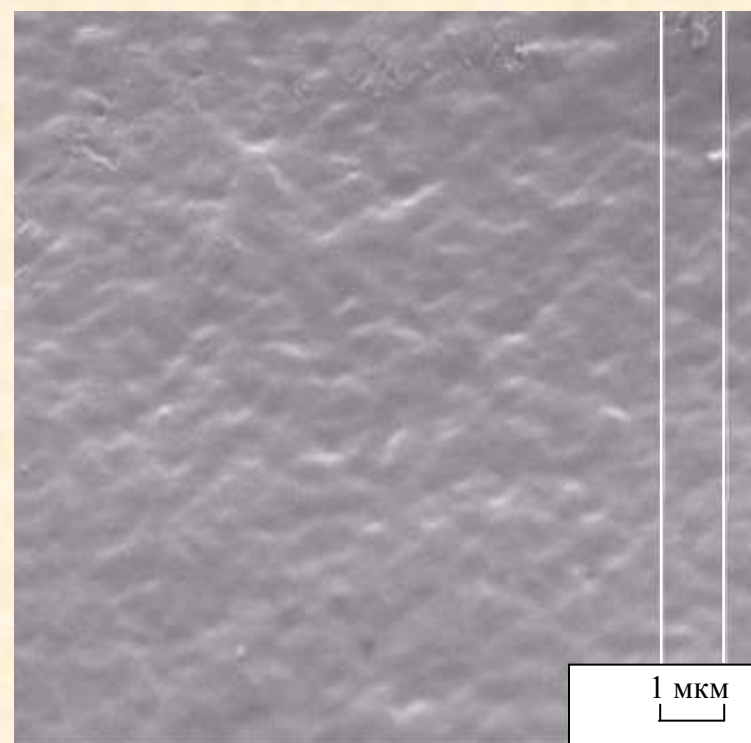
Зависимости рассчитанной толщины фторированного поверхностного слоя в ПЭНП от концентрации фтора в пленке c_F и степени фторирования C_a^F при условии формирования в поверхностном слое структур полимеров-аналогов фторопластов: поливинилфторида (1), поливинилиденфторида (2), политрифторэтилена (3) и политетрафторэтилена (4)



Поверхность полиэтиленовой пленки:
1- до модификации; 2 – после модификации фтором



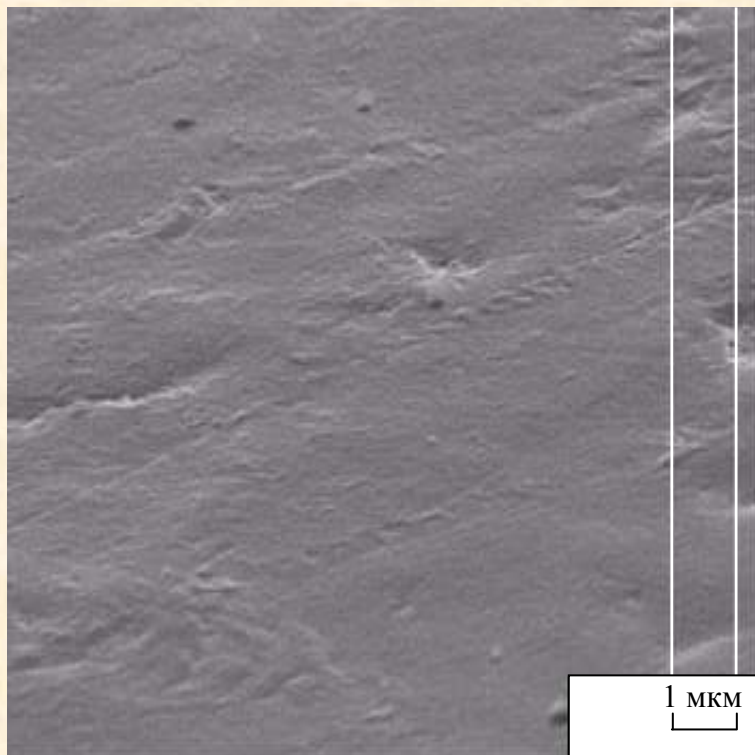
1



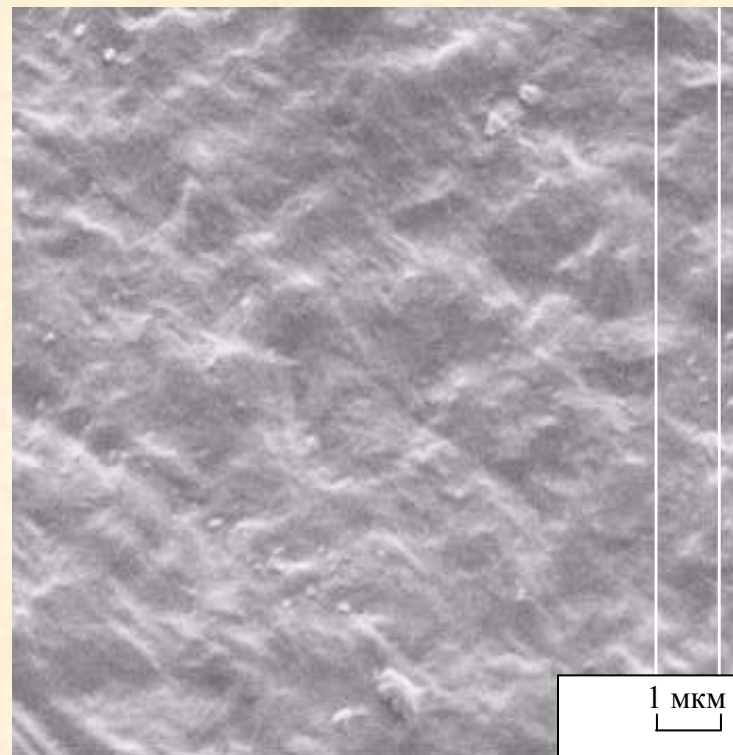
2

9

**Поверхность изделия из полиэтилена,
полученного в пресс-форме: 1- до модификации;
2 – после модификации фтором**



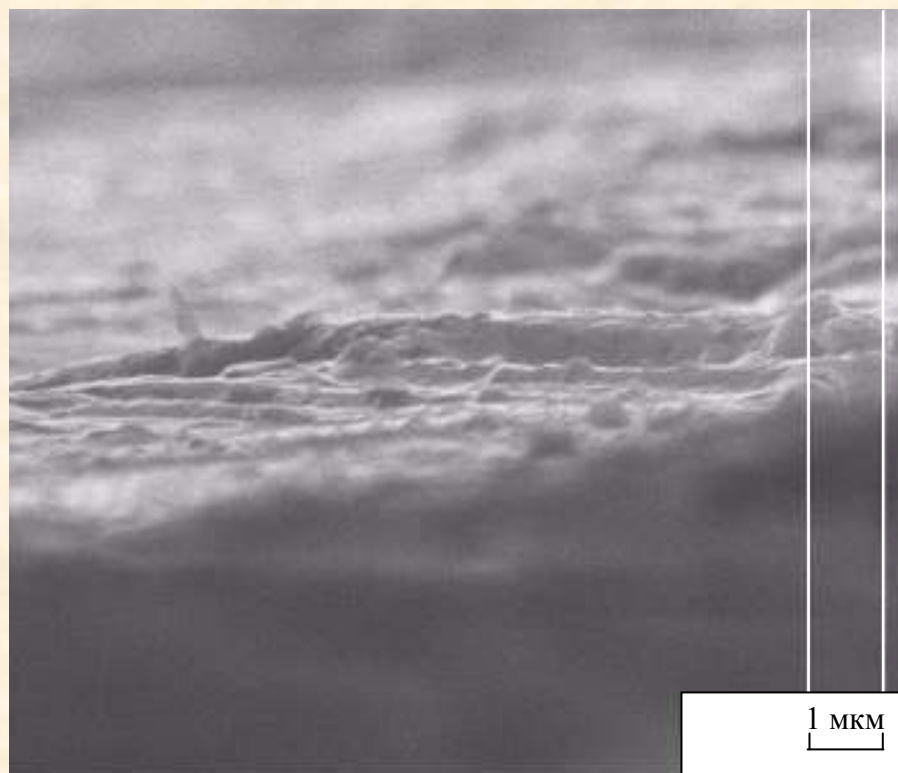
1



2

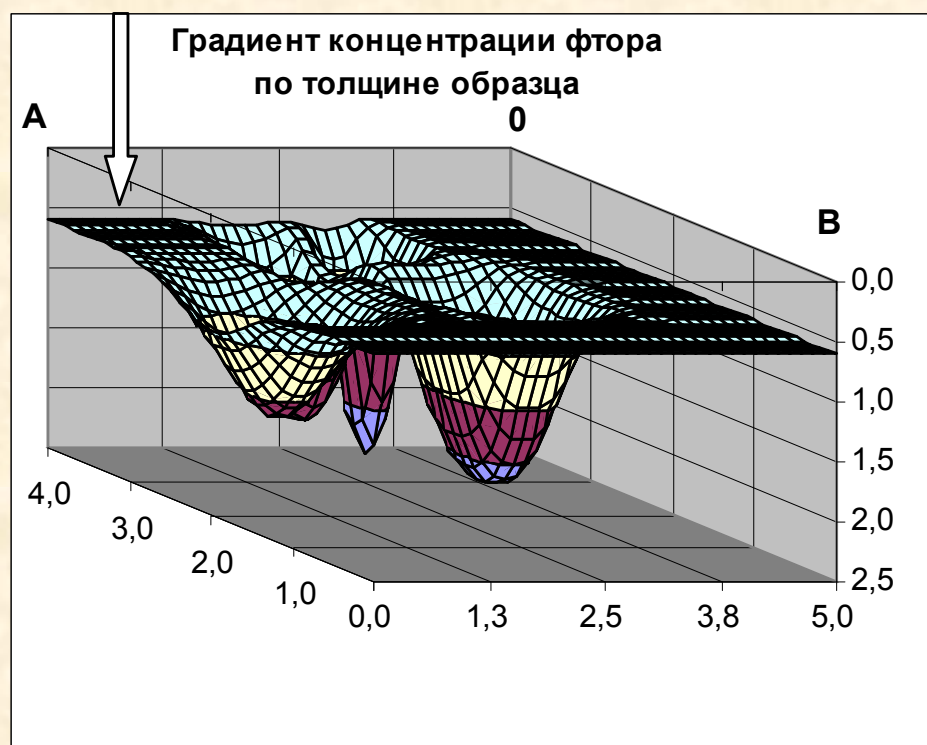
10

Участок фторированной поверхности изделия толщиной 1 мм, полученного экструзией расплава полиэтилена с раздувом в «холодной» пресс-форме. Фотография выполнена под углом в 30° (темная область в нижней части фотографии – плоскость разреза образца)

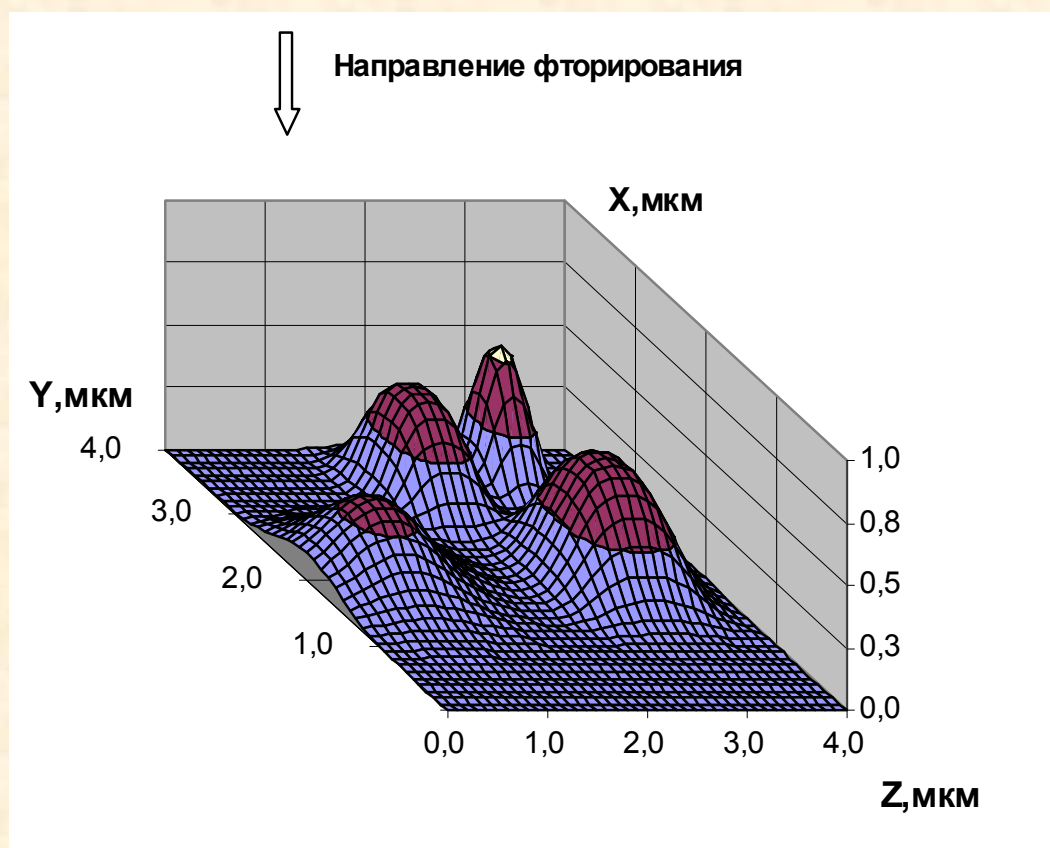


11

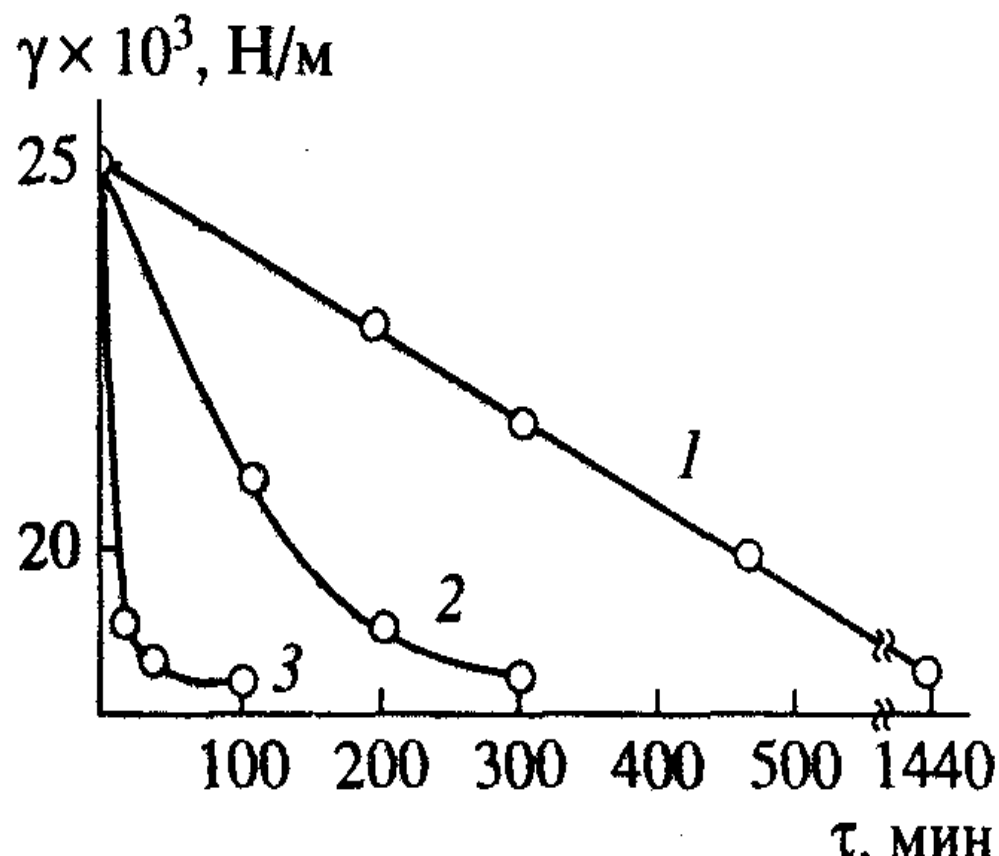
Профиль равной локальной концентрации фтора, химически связанного с полимером, для варианта с плавным изменением скорости диффузии в пределах условных призм, перпендикулярных поверхности. Поверхность полимера совпадает с плоскостью АОВ. Размеры приведены в мкм.



**Рельеф поверхности фторированного полимера,
рассчитанный для варианта с плавным изменением
скорости диффузии фтора в пределах условных призм,
перпендикулярных поверхности**

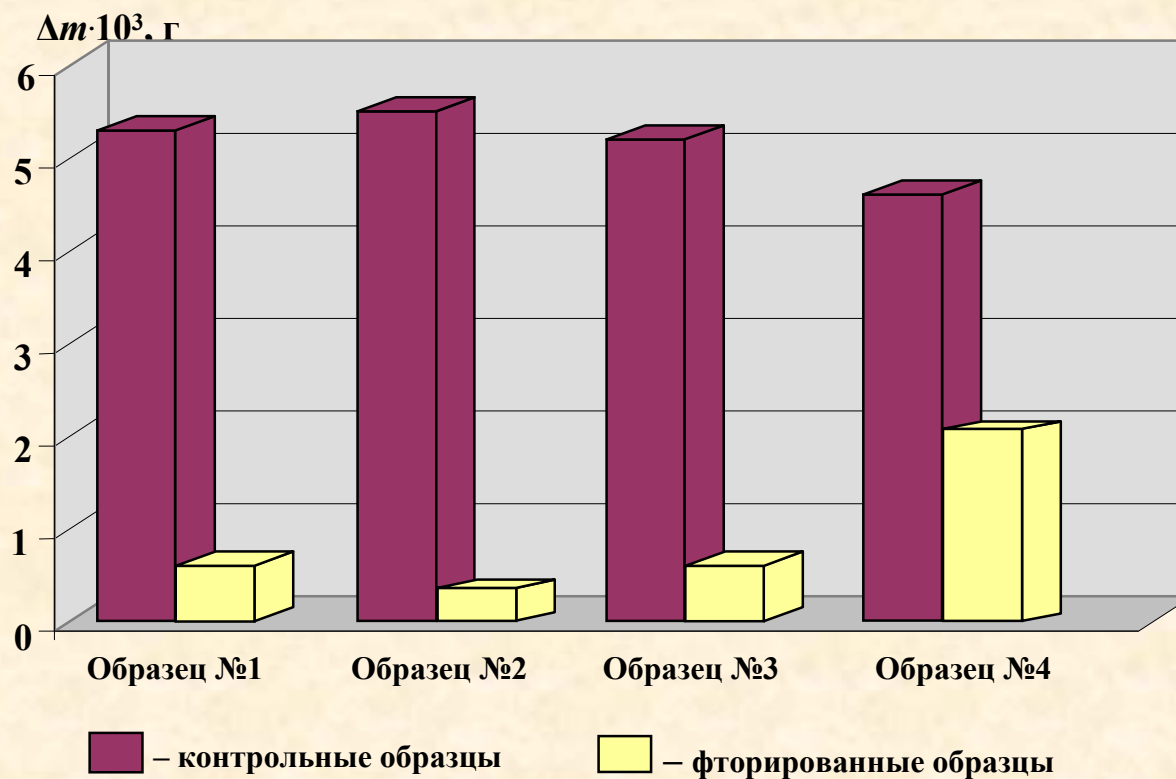


**Зависимости поверхностной энергии
свежеприготовленных пленок ПЭНП от продолжительности
фторирования при концентрации фтора в смеси с гелием
5 (1), 15 (2) и 30 (3) об.%**

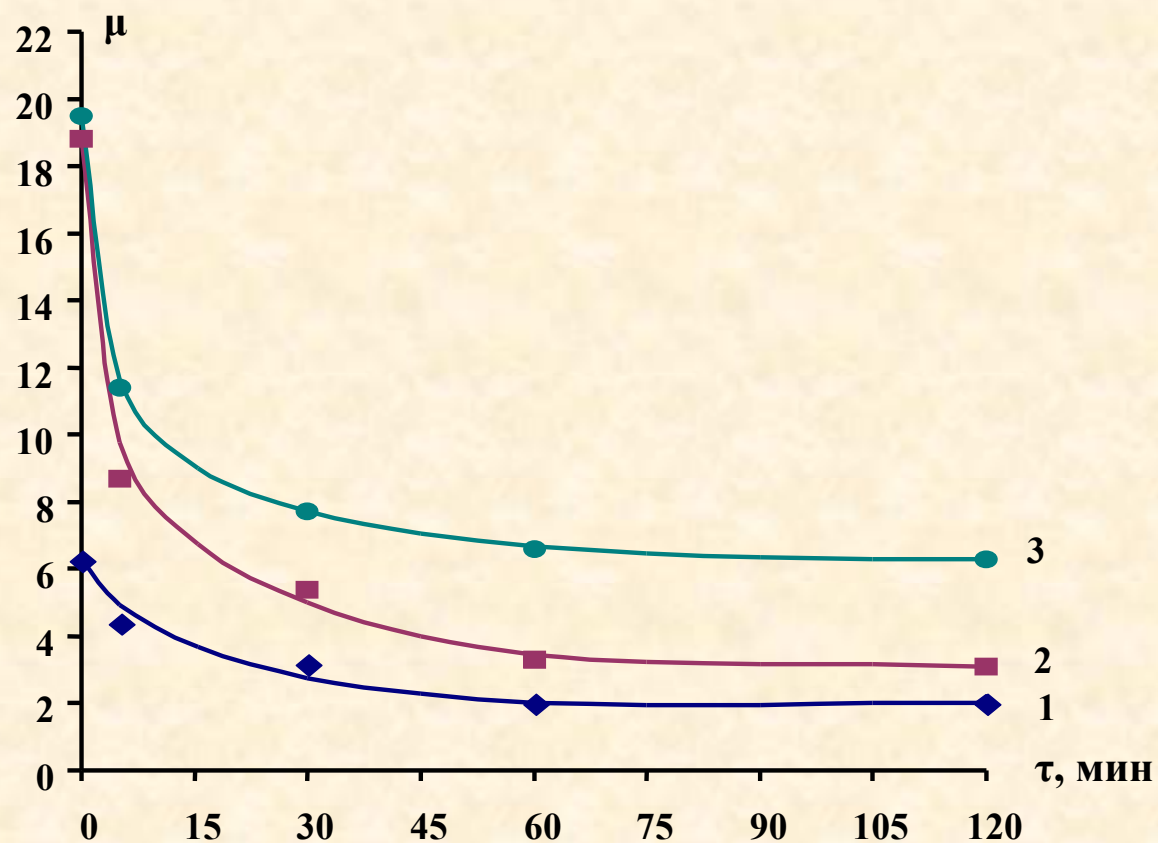


Износ контрольных и фторированных образцов резин за 3 часа

Образец №1 – СКН-26 (0 м.ч. ДБС); образец №2 – СКН-26 (10 м.ч. ДБС); образец №3 – СКЭПТ; образец №4 – СКФ-32



**Зависимости коэффициента трения страгивания от времени
фторирования образцов резины СКН-26 для различных инденторов:
1– пластина Иогансена; 2 – пластина из инструментальной стали;
3 – пластина из дюралюминия**



Экспериментальные результаты по определению топливо-проницаемости исходных, фторированных и сульфированных емкостей из полиэтилена высокой плотности объемом 3,6 л при 23°C в течение 45 сут.

№	Режим обработки	Вид обработки	Топливопроницаемость*, г/м ² сут	
			Бензин А-92	Керосин Т-1
1	Без обработки	-	31	13
2	Фторирование-1	односторонний	5	0,9
3	Фторирование-2	односторонний	2	0,3
4	Фторирование-3	односторонний	1,5	0,18
5	Фторирование-4	двусторонний	1	0,12
6	Фторирование-5	двусторонний	0,4	0,06
7	Сульфирование-1	односторонний	1,4	0,16
8	Сульфирование-2	двусторонний	0,3	0,05

Тромборезистентность и гемосовместимость исходных и модифицированных полимерных материалов

№	Полимер	$C_A^{SO_3H} \cdot 10^4$, кг/м ²	ОПАТ	$K_{инд} \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹ ·см ⁻²
1	ПВХ	0	1,00±0,10	2,5±0,13
2		4,0	0,73	1,9
3		6,5	0,54	1,4
4		7,8	0,44	1,2
5		9,0	0,43±0,06	1,2±0,07
6		15,1	0,56	1,4
7		22,2	0,79	1,9
8	ПЭНП	0	1,00	2,3
9		2,5	0,79	1,9
10		4,1	0,53	1,4
11		5,8	0,53±0,09	1,4
12		9,5	0,62	1,5
13		16	0,70	1,6
14	ПЭНП _F +термообработка+SO ₃	1,0	0,35	1,1
15	ПЭНП _F (без термообработки)+ SO ₃	0,4	0,40	1,2