

УДК 54-126: 544.174.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ РАСТВОРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ФТОРПАРАФИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

А.А. ДЫШИН¹⁺, М.Г. КИСЕЛЕВ¹, Ю.Е. ВОПИЛОВ², В.М. БУЗНИК^{3,4}

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, 153045, г. Иваново, Россия

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, ГСП-1, г. Москва, Россия

³ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, 105005, г. Москва, Россия

⁴ Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, 392000, г. Тамбов, Россия

Методом ИК-спектроскопии исследованы процессы растворения фторпарафинов в среде сверхкритического диоксида углерода. Показано, что увеличение температуры оказывает значительное влияние на макромолекулярную структуру фторированных парафинов в сверхкритическом диоксиде углерода.

Ключевые слова: фторполимеры, растворимость, ИК-спектроскопия, сверхкритические параметры состояния.

Введение

Фторполимеры являются уникальными искусственными материалами, не имеющими природных аналогов. Наиболее известным и широко используемым представителем этого класса является политетрафторэтилен (ПТФЭ). Он химически инертен к любым растворителям, а покрытия на его основе обладают ярко выраженными гидрофобными свойствами. Широкий интервал рабочих температур позволяет использовать фторполимеры и покрытия на их основе в арктических условиях, сочетающих высокую влажность с низкими температурами, такие материалы важны для техники и сооружений, используемых в Арктике.

Для расширения областей применения фторполимеров ведется поиск способов модификации ПТФЭ. Широкое распространение получили порошки, в частности ультрадисперсный порошок политетрафторэтилена (УПТФЭ), выпускаемый под торговой маркой ФОРУМ[®] и обладающий улучшенной адгезией к металлическим поверхностям при сохранении защитных и трибологических характеристик. Продукт получают термогазодинамической переработкой отходов ПТФЭ [1]. По данным ТГА он начинает терять массу уже при 50 °С, что существенно ниже, чем у товарного ПТФЭ. Такое поведение можно связать с наличием в составе порошка фаз с разной термической стойкостью [2], обусловленной различной молекулярной массой макромолекул. Фактически ФОРУМ[®] — композиционный материал, сочетающий компоненты высокомолекулярного

полимера и олигомерных фторпарафинов (ФП). Широкий температурный интервал сублимации УПТФЭ позволяет термическим способом разделить фракции и изучить их морфологическое, молекулярное и кристаллическое строения [3, 4].

Особенностью низкомолекулярной фракции УПТФЭ, ФП является их способность растворяться в сверхкритическом диоксиде углерода (скСО₂), несмотря на свою инертность по отношению к большинству химических соединений [5]. Сверхкритический диоксид углерода имеет низкую вязкость и высокий коэффициент диффузии, поэтому его часто применяют в процессах обработки полимеров [6–11]. Растворение ФП в скСО₂ позволяет получать сверхтонкие покрытия толщиной до 10 нанометров, существенно меняющие эксплуатационные свойства поверхностей различных изделий [5].

Несмотря на проводившиеся специальные исследования [12] природа растворения низкомолекулярных фторполимеров в сверхкритических флюидах до конца не установлена.

Цель данной работы — изучение методом ИК-спектроскопии особенностей раствора ФП в скСО₂, выделенного сублимацией из порошка ФОРУМ[®] при температуре 50 °С.

Экспериментальная часть

ИК-спектры получали на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 80v. Для проведения исследований твердого образца спектрометр был

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: aad@isc-ras.ru

оснащен приставкой НПВО с алмазным кристаллом «Harrick MVP 2 Series™» производства компании Harrick Scientific Products, Inc.

Для получения ИК спектров растворов ФП в сверхкритическом состоянии использовали оптическую ячейку собственной разработки (рис. 1) с кремниевыми окнами совместно с системой создания и контроля давления (интервал 1–1000 бар, с точностью поддержания 0,1 бар) и температуры (интервал 20–400 °С, с точностью поддержания 1 °С). Подробнее схема экспериментальной установки описана в работе [13]. Интеграция оптической ячейки в ИК спектрометр позволяет полностью исключить паразитные вклады от атмосферных паров воды и углекислого газа в конечные спектры. Съемку проводили под вакуумом с остаточным давлением 2–5 Па. Давление CO_2 в ячейке варьировали в диапазоне 70–310 бар, температура — 30–110 °С. Для всех экспериментов спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} , число сканирований – 128.

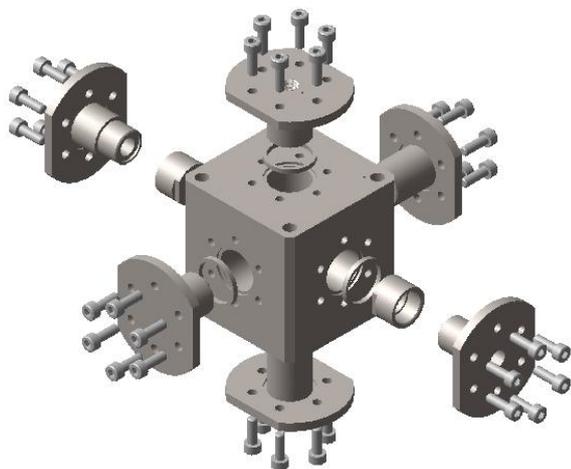


Рисунок 1 — Ячейка для ИК-спектроскопии при высоких параметрах состояния

В качестве растворителя использовали диоксид углерода марки ОСЧ, соответствующий ГОСТ 8050–85 (CO_2 – 99.995%, H_2O – < 0.001%) производства Балашихинского кислородного завода (г. Балашиха,

Московская обл., ОАО «Линде Газ Рус»).

Описание установки для возгонки порошка ФОРУМ® приведено в работе [14].

Факт растворимости исследуемого ФП в scCO_2 фиксировали визуально. Для этого навеску образца загружали в сапфировую ячейку (рис. 2, а) и, изменяя параметры состояния, наблюдали процесс растворения. Время растворения зависит от параметров состояния, но не превышает 20 мин. На рис. 2, а можно наблюдать исходный порошок, помещенный на дно ячейки, который при добавлении диоксида углерода в жидком состоянии ($P = 60 \text{ бар}$, $T = 25 \text{ °С}$) полностью растворяется (рис. 2, б). На рис. 2, б можно наблюдать отчетливый мениск, демонстрирующий раздел фаз жидкость–газ. При переходе в сверхкритическое состояние ($P = 100 \text{ бар}$, $T = 45 \text{ °С}$) раздел фаз исчезает и можно наблюдать прозрачный сверхкритический раствор по всему объему ячейки (рис. 2, в). После постепенного удаления CO_2 на дне и стенках ячейки можно наблюдать порошок исходного соединения (рис. 2, г).

ИК-спектр поглощения порошкообразного образца (рис. 3) близок к спектру порошка ФОРУМ® [15]. В низкочастотной области имеет место полоса 521 см^{-1} , относящаяся к маятниковым колебаниям групп $-\text{CF}_2$, которая указывает совместно с полосой 788 см^{-1} на степень кристалличности образца [16]. Полоса 555 см^{-1} связана с деформационными колебаниями групп $-\text{CF}_2$, из которых формируется олигомер ФП. Дублет 625 и 640 см^{-1} указывает на присутствие в структуре фторполимеров аксиальной хиральности. Вклад, проявляющийся в области 639 см^{-1} , указывает на веерные колебания $-\text{CF}_2$. Полосы малой интенсивности, наблюдаемые при 986 и 1786 см^{-1} , характерны для УПТФЭ [16]. Полоса на 986 см^{-1} соответствует возникновению дефектов – появлению в цепях боковых $-\text{CF}-\text{CF}_3$ -групп. Полоса 1786 см^{-1} в ИК-спектрах цепочечных молекул C_nF_{2n} характеризует колебания концевых групп $-\text{CF}=\text{CF}_2$. Наиболее интенсивные полосы, наблюдаемые при 1150 и 1205 см^{-1} , характеризуют валентные колебания $-\text{CF}_2$ -групп, а плечо на 1233 см^{-1} отвечает за

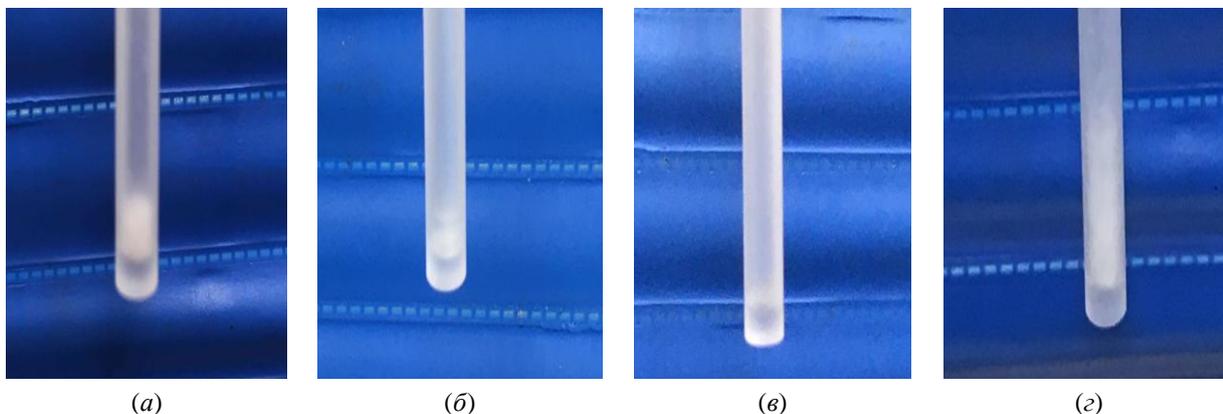


Рисунок 2 — Растворимость образца в scCO_2 при различных параметрах состояния (а – исходный образец, помещенный в ячейку, б – начало растворения образца – виден мениск жидкого CO_2 , в – прозрачный раствор – полное растворение образца в scCO_2 , г – осаждение образца на дне и стенках ячейки после полного удаления диоксида углерода)

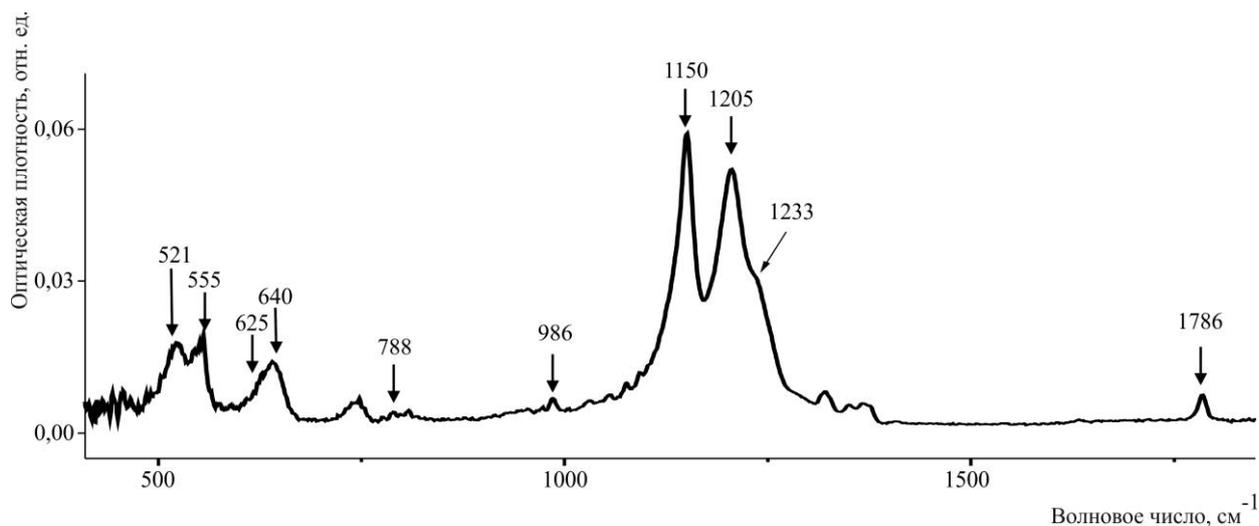


Рисунок 3 — ИК-спектр порошка фторпарафина

валентные колебания C–C.

Далее исследовали образец ФП в среде scCO_2 . Для этого избыток порошка помещали на дно оптической ячейки, герметизировали её и затем многократно продували газообразным CO_2 для удаления кислорода. Для последующей обработки получали спектры чистой ячейки в вакууме при температурах $30 \div 110^\circ\text{C}$ с шагом 10°C в интервале волновых чисел $900 \div 7500\text{ cm}^{-1}$ и ячейки, заполненной диоксидом углерода, при тех же температурах и давлениях 78, 105, 135, 165, 195, 225, 254, 282 и 310 бар соответственно. Далее при этих же условиях были получены спектры ФП, растворенного в CO_2 .

Обработка спектроскопических данных

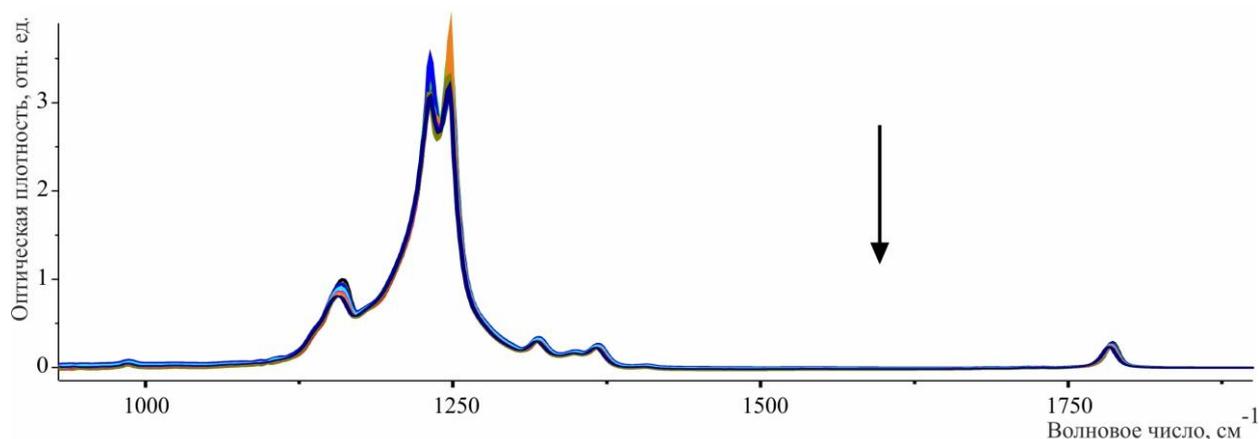
Для обработки полученных спектров использовали программный пакет нелинейной аппроксимации с открытым исходным кодом «Fityk ver. 0.9.8» [17]. Данное приложение позволило провести визуализацию и анализ спектральных данных, разделение перекрывающихся полос, разложение экспериментальных спектральных кривых на составляющие вклады методом наименьших квадратов с использо-

ванием метода градиентного спуска «Levenberg-Marquardt».

В интересующем нас диапазоне полосы, относящиеся к колебаниям различного вида, в значительной степени перекрываются, поэтому для анализа необходимо их разделить, проведя разложение исследуемых полос на составляющие. Более подробно процедура аппроксимации экспериментальных спектральных кривых описана в работах [18, 19].

На первом этапе каждый отдельно взятый спектр необходимо скорректировать на базовую линию. Затем для получения спектров растворенного в CO_2 образца, нужно из полученного спектра вычесть спектры ячейки и диоксида углерода при тех же параметрах эксперимента. Получаемый таким образом набор спектральных полос (рис. 4) можно надежно отнести непосредственно к ФП, растворенному в scCO_2 . Низкочастотные полосы не могут быть зафиксированы вследствие поглощения ИК-излучения использованными кремниевыми оптическими окнами с минимальной частотой пропускания 900 cm^{-1} .

Дальнейший анализ проводили по полосам, наблюдаемым в частотных диапазонах 1050--

Рисунок 4 — ИК-спектры ФП-образца растворенного в CO_2 (здесь и далее стрелкой обозначено направление увеличения температуры)

1450 см^{-1} (рис. 5) и 1650–1900 см^{-1} (рис. 6).

Каждую полосу аппроксимировали набором гауссовых профилей, которые в суперпозиции дали хорошую воспроизводимость экспериментальных спектральных кривых (рис. 7). При разложении исходных спектральных кривых на составляющие вклады ошибка определения частоты вклада составила 0,5 см^{-1} , а интегральной интенсивности – 5%.

Интенсивные вклады во флюидном растворе, наблюдаемые при 1216 и 1231 см^{-1} , характеризуют валентные колебания $-\text{CF}_2$ -групп, а вклад на

1247 см^{-1} относится к валентным колебаниям С–С. Остальной набор вкладов необходим для корректной аппроксимации полученных экспериментальных кривых и не анализируется. Следует отметить проявление сдвига полос в сторону увеличения частоты в сравнении со спектрами порошка: в случае $-\text{CF}_2$ -групп на 26 см^{-1} и для С–С-связи на 14 см^{-1} .

Обсуждение результатов

При проведении разложения на составляющие вклады полосы в диапазоне 1050–1450 см^{-1} для каж-

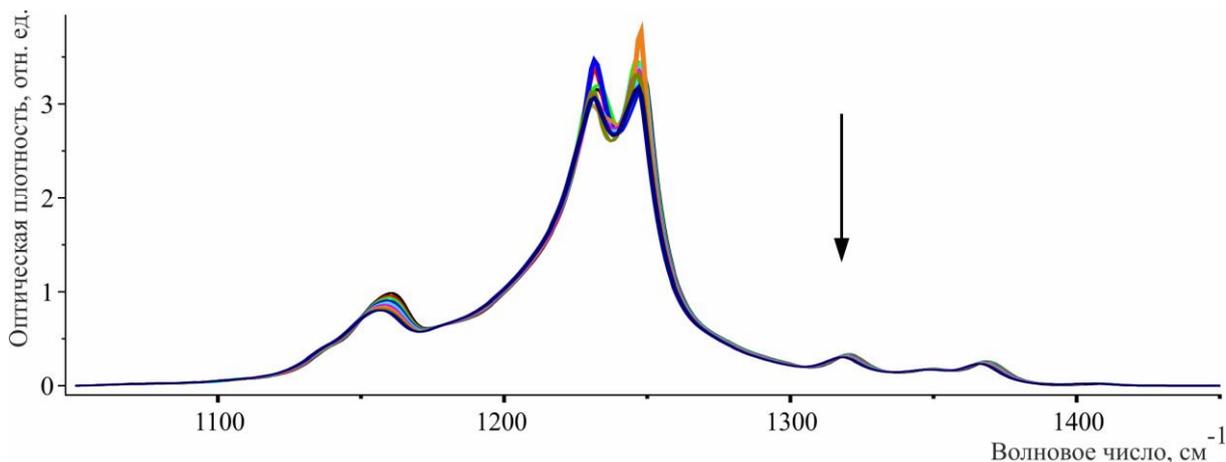


Рисунок 5 — Спектральные полосы 1050–1450 см^{-1}

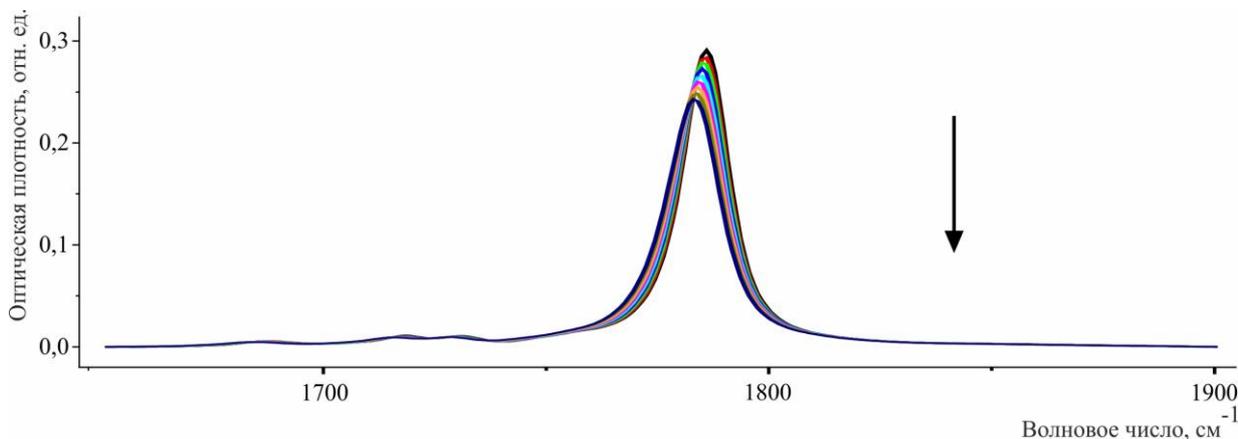


Рисунок 6 — Спектральные полосы 1650–1900 см^{-1}

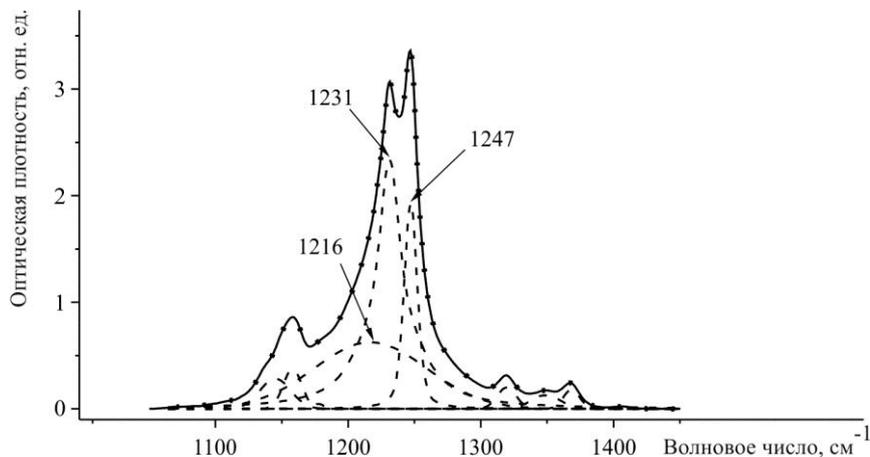


Рисунок 7 — Аппроксимация спектральных полос в интервале 1050–1450 см^{-1} (точки – исходный спектр, сплошная линия – сумма вкладов, пунктирная линия – спектральные вклады)

дого из вкладов, с частотами 1216, 1231 и 1247 см^{-1} были рассчитаны положение максимума и интегральная интенсивность, полученные из спектров, снятых при разных температурах в изохорных условиях. Результаты представлены на рис. 8.

Как видно, положение максимума вкладов и их интегральные интенсивности практически не меняются при изменении температуры и давления, последнее меняется в соответствии с изохорными условиями состояния. Вероятно, этот результат может означать, что исследуемые растворы полимеров относятся к термодинамическим системам с нижней критической точкой, для которых увеличение температуры выше критической точки приводит к переходу клубок – глобула [20, 21]. Можно предположить, что если олигомеры ФП в твердом состоянии являются линейными спиральными цепочками [3], то при растворении в scCO_2 они меняют топологию, образуя клубки и глобулы. Следует отметить, что отображенные на рис. 8 полосы соответствуют сигналам групп, формирующих олигомерные цепочки ($-\text{CF}_2-$, $\text{C}-\text{C}$), в соответствии с приведенной выше привязкой полос. Следовательно, при растворении в scCO_2 фторпарафиновые олигомеры сохраняют цепочечное строение, но имеет место сдвиг полос, что не исключает уменьшение числа звеньев в олигомере. При анализе диапазона 1650–1900 см^{-1} для полосы, находящейся на частоте 1786 см^{-1} , обнаруже-

на температурная зависимость положения максимума и интегральной интенсивности полосы (рис. 9).

В ИК-спектрах цепочечных молекул спектральная полоса 1786 см^{-1} характеризует колебания концевых групп $-\text{CF}=\text{CF}_2$. При увеличении температуры наблюдали два эффекта: линейное уменьшение интегральной интенсивности и смещение положения полос в красную область (рис. 9, а). Последнее может означать уплотнение глобулярной структуры, приводящей к усилению взаимодействия концевых групп с окружающими их олигомерами ФП. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению коэффициента экстинкции, что и дает в результате уменьшение интегральной интенсивности (рис. 9, б).

Заключение

На основании полученных данных показано, что повышение температуры выше критической точки оказывает значительное влияние на макромолекулярную структуру фторированных парафинов. Происходит растворение в scCO_2 с потерей твердой фазы, но с сохранением олигомерности. Исходя из данных ИК-спектроскопии при сверхкритических параметрах состояния, обнаружена область ($30^\circ\text{C} < t < 110^\circ\text{C}$, $75 \text{ бар} < p < 310 \text{ бар}$), для которой характерна глобулярная структура, приводящая к усилению взаимодействия концевых групп ($-\text{CF}=\text{CF}_2$) с олигомерами

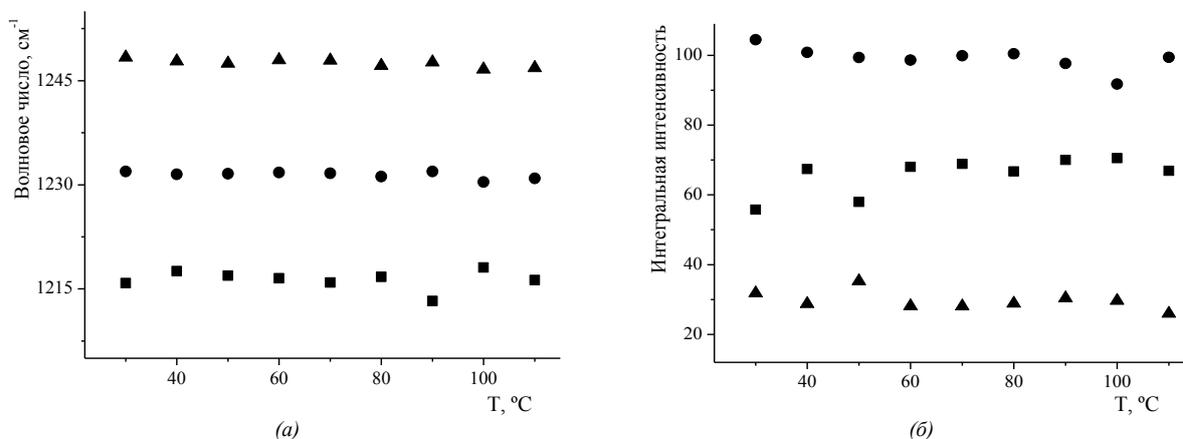


Рисунок 8 — Положение максимума (а) и интегральная интенсивность (б) для некоторых вкладов полосы 1050–1450 см^{-1} (■ – 1216 см^{-1} , ● – 1231 см^{-1} , ▲ – 1247 см^{-1})

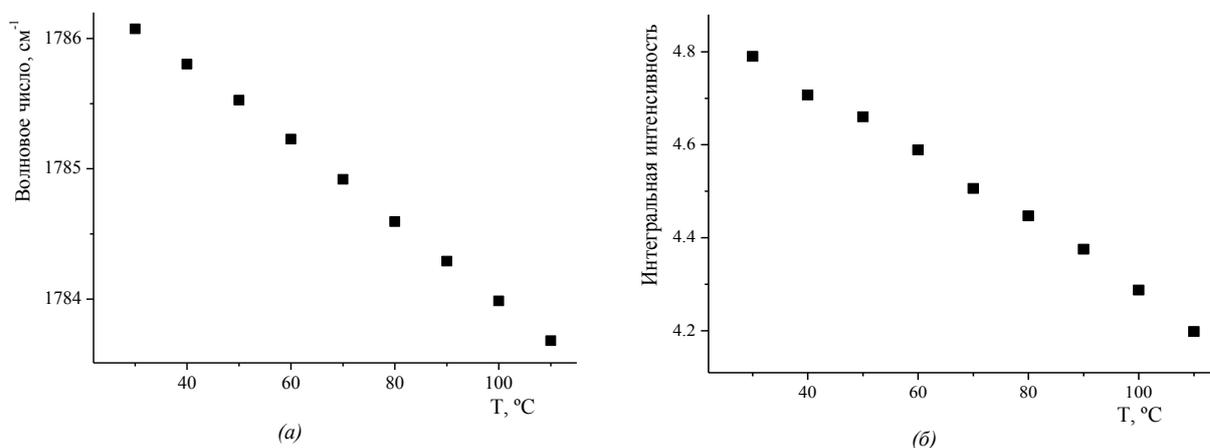


Рисунок 9 — Положение максимума (а) и интегральная интенсивность (б) вклада на частоте 1786 см^{-1}

ФП и, как следствие, уменьшение коэффициента экстинкции. С другой стороны, растворимость фторированных парафинов остается неизменной в этой области параметров состояния. Интересен и тот факт, что линейные олигомерные цепи, характерные для ФП в твердотельном состоянии, меняют свою топологию при растворении в scCO_2 .

Дополнительная информация о молекулярной структуре образцов (идентификация длины цепи, образований боковых групп во фторуглеродных молекулах) может быть получена из анализа спектров ЯМР ядер ^{19}F и ^{13}C образцов ФП, растворенных в scCO_2 . Кроме того, целесообразны квантовохимические расчеты зависимости частот полос ИК-спектров и химических сдвигов ЯМР олигомерных молекул ФП от длины цепи, что позволит высунуть причину наблюдаемого сдвига частот при растворении в сверхкритическом диоксиде углерода.

Авторы благодарят О.М. Горбенко и Л.Н. Игнатъеву (Институт химии ДВО РАН) за предоставление образцов и плодотворные обсуждения результатов исследований.

Обозначения

НПВО — нарушенное полное внутреннее отражение; ПТФЭ — политетрафторэтилен; scCO_2 — сверхкритический диоксид углерода; ТГА — термogravиметрический анализ; УПТФЭ — ультрадисперсный политетрафторэтилен; ФП — фторпарафин.

Литература

1. Способ переработки политетрафторэтилена: пат. 1775419 РФ, МКИ С08J 11/04 // Цветников А.К., Уминский А.А. — 1992. — С. 4.
2. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П., Кухлевская Т.С., Цветников А.К., Карташов А.В. Особенности термодеструкции и калориметрии ультрадисперсного политетрафторэтилена // Химия в интересах устойчивого развития. — 2004. — Т. 12. — № 5. — С. 605–610.
3. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М., Игнатъева Л.Н., Антипов Е.М. Рентгенографический фазовый анализ политетрафторэтилена // Кристаллография. — 2010. — Т. 55. — № 4. — С. 651–656.
4. Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Горбенко О.М., Кайдалова Т.А., Бузник В.М. Спектроскопическое исследование продуктов сублимации ультрадисперсного политетрафторэтилена // Журн. структ. химии. — 2004. — Т. 45. — № 5. — С. 830–839.
5. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров // Рос. хим. ж. — 2008. — Т. LI. — № 3. — С. 56–65.
6. Kazarian S.G. Polymer Processing with Supercritical Fluids // Polymer Science, Ser. C. — 2000. — V. 42. — № 1. — P. 78–101.
7. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kiselev M.G. Modification of polymethylmethacrylate by means of diffusion introduction of single-walled carbon nanotubes in supercritical carbon dioxide // Russ. J. Gen. Chem. — 2015. — V. 85. — № 3. — P. 648–652.
8. Muth O., Hirth T., Vogel H. Polymer modification by supercritical impregnation // J. Supercrit. Fluids. — 2000. — V. 17. — № 1. — P. 65–72.
9. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. Армирование полиметилметакрилата различными молекулярными масс диффузионным внедрением одностенных углеродных нанотрубок в среде сверхкритического диоксида углерода // Журн. физ. химии. — 2017. — Т. 91. — № 10. — С. 1740–1747.
10. Pantoula M., Von Schnitzler J., Eggers R., Panayiotou C. Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems. Part II. Swelling // J. Supercrit. Fluids. — 2007. — V. 39. — № 3. — P. 426–434.
11. Пророкова Н.П., Бузник В.М. Модифицирование синтетических волокнистых материалов с использованием фоторполимеров // Полимерные материалы и технологии. — 2017. — Т. 3. — № 2. — С. 6–17.
12. Вopilov Ю.Е., Никитин Л.Н., Бузник М.И., Заиков Г.Е., Харитоновна Е.П., Хохлов А.Р., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Свойства фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена, растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 2012. — Т. 54. — № 6. — С. 842–850.
13. Oparin R.D., Idrissi A., Fedorov M.V., Kiselev M.G. Dynamic and static characteristics of drug dissolution in supercritical CO_2 by infrared spectroscopy: measurements of acetaminophen solubility in a wide range of state parameters // J. Chem. Eng. Data. — 2014. — V. 59. — № 11. — P. 3517–3523.
14. Бузник В.М., Горбенко О.М., Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Машталар Д.В. Термические свойства продуктов сублимации ультрадисперсного политетрафторэтилена // Перспективные материалы. — 2007. — Т. 6. — С. 56–59.
15. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм // Рос. хим. ж. — 2008. — Т. LI. — № 3. — С. 139–146.
16. Ignatieva L.N., Tsvetnikov A.K., Livshits A.N., Saldin V.I., Buznik V.M. Spectroscopic study of modified polytetrafluoroethylene // J. Struct. Chem. — 2002. — V. 43. — № 1. — P. 64–68.
17. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program // J. Appl. Cryst. — 2010. — V. 43. — № 5 – Part 1. — P. 1126–1128.
18. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kolker A.M., Kiselev M.G. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in dimethylacetamide and a dimethylacetamide–cholic acid mixture // Russ. J. Phys. Chem. A. — 2016. — V. 90. — № 12. — P. 2434–2439.
19. Dyshin A.A., Oparin R.D., Kiselev M.G. Order structure of methanol along the 200-bar isobar in the temperature range of 60–320°C according to IR spectroscopy // Russ. J. Phys. Chem. B. — 2012. — V. 6. — № 8. — P. 868–872.
20. Budkov Y.A., Kolesnikov A.L., Kalikin N.N., Kiselev M.G. A statistical theory of coil-to-globule-to-coil transition of a polymer chain in a mixture of good solvents // EPL. — 2016. — V. 114. — № 4. — P. 46004.
21. Simmons D.S., Sanchez I.C. A Model for a thermally induced polymer coil-to-globule transition // Macromolecules. — 2008. — V. 41. — № 15. — P. 5885–5889.

A.A. Dyshin, M.G. Kiselev, Yu.E. Vopilov, V.M. Bouznik

Investigation of low-molecular fluoroparaffin solution in supercritical carbon dioxide by IR-spectroscopy method

Fluoroparaffins dissolution in a supercritical carbon dioxide were studied by IR spectroscopy. It is shown that temperature increase has a significant effect on the macromolecular structure of fluorinated paraffins in supercritical carbon dioxide.

Keywords: fluoropolymers, solubility, IR spectroscopy, supercritical parameters of the state.

Поступила в редакцию 07.07.2017