

УДК 547.322:547.422:547.412.92:547.413.5

Перспективы применения новых материалов на основе фторсодержащих спиртов в автомобилестроении

Г. Г. ФУРИН¹, А. А. ИЛЬИН², Л. М. ИВАНОВА², Ю. Л. БАХМУТОВ², А. Н. ИЛЬИН²

¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: furin@nioch.nsc.ru

²ОАО "Галоген", ул. Ласьвинская, 98, Пермь 614113 (Россия)

E-mail: halogen@perm.raid.ru

Аннотация

Рассмотрен комплекс проблем и направлений ускоренного применения фторматериалов для решения ряда задач, стоящих перед автомобильной промышленностью. Показаны примеры обработки резино-технических деталей фторореагентами, которые создают на поверхности резины защитные пленки, приближающиеся по свойствам к фторполимерам. Благодаря этому, используемые материалы не набухают в парах бензина, повышается устойчивость их к стиранию, коэффициент трения понижается и становится сравнимым с коэффициентом трения фторопластов, сохраняются эксплуатационные свойства в условиях облучения светом. Приводятся примеры применения модифицированных фтором акрилатов для создания защитных покрытий от коррозии для металлических узлов автомобиля. Рассматриваются новые разработки по созданию фторсодержащих поверхностно-активных веществ для применения в процессах никелирования и хромирования деталей, обеспечивающие экологически безопасные и чистые условия для работающих на этих участках людей. Обсуждаются вопросы нанесения масло- и водостойких покрытий на стекло. Показана эффективность обработки тканевых материалов внутренней отделки автомобилей, придающая им устойчивость к возгоранию и не создающая пламени при воздействии открытого огня. Предлагаются новые фторсодержащие смазки для механических устройств, которые по своим эксплуатационным свойствам существенно превосходят используемые. Разработана технология получения нового очищающего средства для систем охлаждения автомобильного мотора и карбюратора.

ВВЕДЕНИЕ

Автомобильный транспорт занимает устойчивые позиции, все время наращивая мощности производства и сферы применения. С выходом автомобилей на рынок потребительских товаров остро встают вопросы резкого повышения их качества, снижения эксплуатационных затрат, удлинения срока эксплуатации и улучшения экологии. Без применения новых материалов и новых наукоемких технологий этого добиться невозможно. На каждом этапе технического прогресса роль и направленность фундаментальных исследований в значительной степени определяется потребностями общества в новых материалах, обладающих повышенными потребительскими свойствами и способных работать в существенно более жестких условиях. В этом плане

исключительно важную роль играют фторсодержащие материалы, которые не встречаются в природе. Высокие эксплуатационные характеристики фторматериалов, получаемых на основе органических соединений фтора, и их преимущества в сравнении с углеводородными материалами показаны на многочисленных примерах [1–3].

Развитие новых подходов к созданию промышленных технологий производства фторматериалов, имеющих в настоящее время повышенный спрос в промышленности, составляют главную задачу для исследователей в области химии фторорганических соединений. При этом важную роль играет сырьевая база ключевых полупродуктов, содержащих фтор, и уже имеющиеся производственные мощности в России. Это позволяет во многих случаях полностью отказаться от процессов

последующего фторирования, поскольку при прямом фторировании элементарным фтором и электрохимическом фторировании в безводном фтороводороде образуются значительные количества побочных продуктов и требуется дорогостоящая очистка целевых продуктов. С другой стороны, новые технологии должны быть малостадийными, высокоселективными и вписываться в уже существующие производства.

Создание новых фторматериалов, применение которых в автомобилестроении и эксплуатации автомобилей может существенным образом повысить качество производимых машин, их экологическую безопасность, сроки эксплуатации многих механических узлов, изготовленных не только из синтетических полимеров, но и из металлов, составляет основу технического прогресса. Здесь уже нельзя обойтись без развития наукоемких экологически чистых технологий, основанных на фундаментальных знаниях о природе и свойствах фторорганических соединений [4, 5].

Эти и другие вопросы являются предметом рассмотрения в данной работе. Очень важно представить возможным потребителям информацию не только о модифицированных фтором материалах, но и о том, в каких направлениях могут быть использованы свойства этих уникальных фторматериалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По своему практическому назначению фторматериалы могут быть разделены на две группы:

1. Фторматериалы для применения в качестве основного материала или полного замещения ими существующих материалов благодаря более высоким потребительским свойствам, способности работать в экстремальных условиях и улучшенным эксплуатационным характеристикам.

2. Фторматериалы для использования в качестве небольшой добавки (2–5%), которые, модифицируя свойства основного материала, приносят новое качество и новое свойство.

В связи с этим потребители материалов могут моделировать свойства уже используемых материалов с учетом новых технических условий. Основные направления использования фторсодержащих органических соединений достаточно широки и известны производственникам. Что же касается автомобильного транспорта, то здесь можно выделить несколько основных направлений:

1. Использование фторматериалов и фторполимеров при производстве деталей автомобиля.

2. Применение фторматериалов для уменьшения трения механических узлов и повышения качества резино-технических изделий.

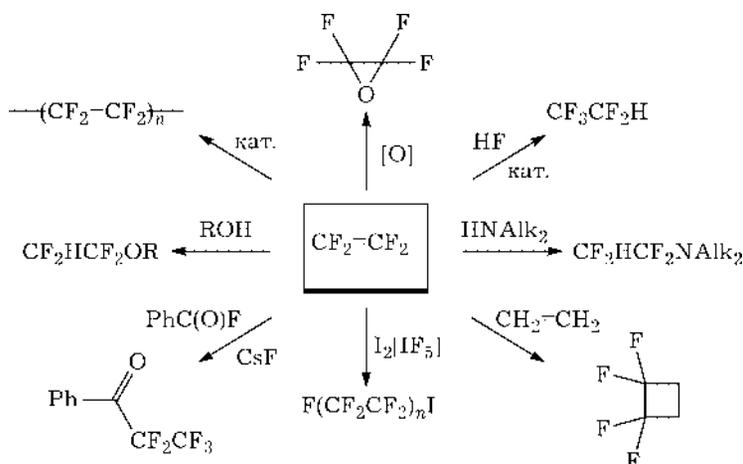
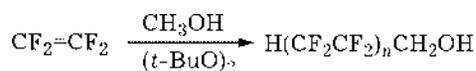
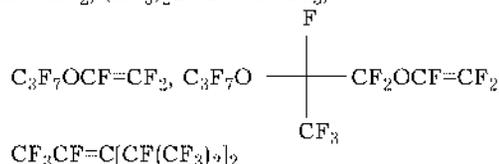


Схема 1.



Фторолефины: $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$,



Спирты: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Схема 2.

3. Обеспечение безопасной эксплуатации автомобиля, включая экологические аспекты, и экономические составляющие

Например, специалисты ОАО “Галоген” (Пермь) в производстве фторсодержащих полупродуктов всегда ориентировались на запросы науки и промышленности, и в настоящее время здесь выпускается значительный ассортимент фторматериалов, ряд из которых может быть использован при изготовлении автомашин и их эксплуатации. Здесь важную роль играет имеющаяся современная сырьевая база, основой которой на производстве играют два перфторолефина – тетрафторэтилен и гексафторпропилен [6]. Многоотнажные технологии позволяют развивать производство различных полупродуктов, которые затем трансформируются во фторматериалы (схема 1).

В развитии химии фторорганических материалов на ОАО “Галоген” важная роль отводится частично фторированным спиртам [7–9]. Это естественно, поскольку и сами спирты, и фторматериалы на их основе находят практическое применение. При этом освоены технологии получения не только линейных спиртов-теломеров, но и разветвленных фторсодержащих спиртов (схема 2).

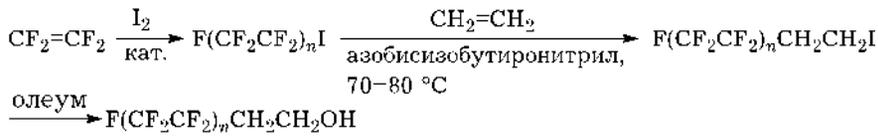
Метод базируется на взаимодействии тетрафторэтилена с метиловым спиртом при повышенных температуре и давлении в присутствии пероксидного инициатора с температурой разложения выше 100 °С (дипероксид *трет*-бутила, *трет*-бутилперокси-2-этилгексаноат, пероксиды карбоновых кислот и эфиров, 2,5-бис(*трет*-бутилперокси)-2,5-диметилгексан и др.) [10–14]. Получают фторсодержащие первичные спирты типа $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1-6$). Условия процес-

са: нагревание пероксидного инициатора (3.5–15.4 %) в спирте при 110–120 °С и давлении 3.4–6.5 кг/см² с контролем введения фторолефина и увеличением давления до 9–15 кг/см² при температуре 150 °С. Процесс ведут при соотношении фторолефин/инициатор, равном 7.2–28.1 : 1, и с добавкой 0.2–1.2 % полифторированного спирта [14]. В этих условиях индуцируются и разложение радикального инициатора до радикала, и его реакция со спиртом. Получают, к примеру, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ с выходом 99.8 % при реакции метилового спирта с тетрафторэтиленом в присутствии ди(*трет*-бутил)пероксида [14].

В пилотном варианте осуществлено безопасное и практически безотходное производство частично фторированных спиртов на основе реакций тетрафторэтилена и гексафторпропилена и алифатических спиртов в присутствии пероксидного инициатора с выходом, близким к количественному. Установлено, что длина цепи в частично фторированных спиртах существенным образом зависит от соотношения тетрафторэтилен/инициатор, что позволяет целенаправленно получать нужный спирт-теломер. На основе полученных результатов создана промышленная установка для получения спиртов-теломеров, что существенным образом расширило возможности получения полупродуктов для фторорганического синтеза. Метод внедрен в промышленности.

Разработанная технология производства этих спиртов позволяет с существенно более низкой стоимостью по сравнению с известными методами получения фторспиртов (например, по способам, представленным на схеме 3) получать целевые продукты, что открыло поле приложения этих материалов [2, 15–17].

1. Превращение перфторалкил иодидов:



$$n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14$$

2. Восстановление эфиров перфторкарбоновых кислот и кетонов:

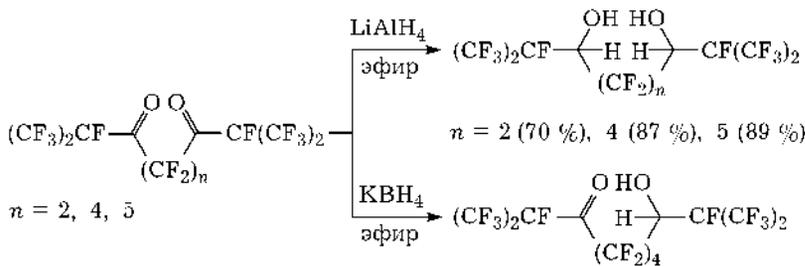
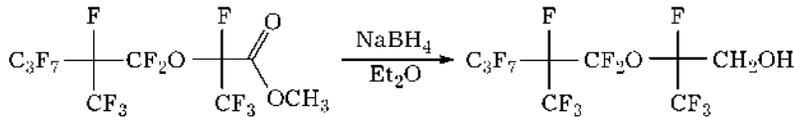
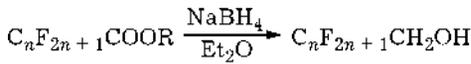


Схема 3.

С использованием фторспиртов были получены высокомолекулярные соединения, которые обладают высокими смазывающими свойствами. Они представляют собой инертные жидкости различной вязкости без цвета и запаха, негорючие, по-

жаробезопасные, с высокой термической и коррозионной стойкостью к металлам и неметаллическим материалам, экологически безопасные, обладающие высокими теплофизическими и диэлектрическими характеристиками. На схеме 4 представлены

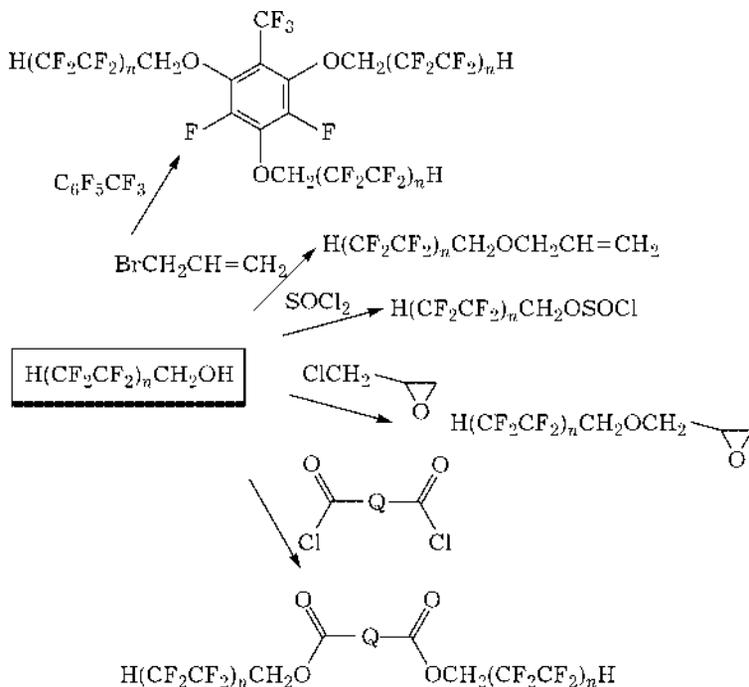


Схема 4.

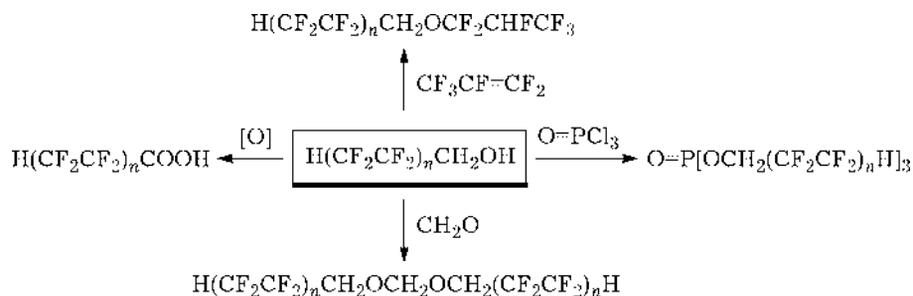


Схема 5.

некоторые химические реакции фторсодержащих спиртов [18].

Например, смазки на основе спиртов-теломеров и полифторароматических соединений [18] или производные дикарбоновой кислоты [19] обладают следующим достоинствами:

- повышенной термостойкостью (рабочие температуры 450–550 °С).

- высокими антиадгезионными и смазочными свойствами в широком диапазоне температур, износоустойчивостью, что позволяет использовать их для смазки подшипников и иных движущихся деталей,

- низкими коэффициентом трения и вязкостью, возможностью увеличения последней за счет добавок политетрафторэтилена или других наполнителей,

- безопасностью в работе (LD₅₀ 5000–8000/кг, III класс опасности).

- мало загрязняют форму и поверхность формовочных изделий, что облегчает их извлечение, улучшаются условия проката деталей различных профилей из металлов.

Фторсодержащие спирты оказались весьма эффективными О-нуклеофильными реагентами, что позволяет на их основе производить различные полупродукты, находящие практическое использование (схема 5). Так, производные алкил(полифторалкил)фосфата используются в качестве присадки к смазоч-

ным маслам и обеспечивают антикоррозионные, противоизносные, противозадирные и деэмульгирующие свойства изделий из неорганических материалов [20].

Окисление фторированных спиртов позволяет развивать технологию производства перфторкарбоновых кислот [21–23], которые нашли широкое применение как полупродукты для получения разнообразных солей, обладающих поверхностно-активными свойствами (ПАВ), что создает широкую сферу их практического применения (схема 6). Во-первых, следует отметить их высокую устойчивость к химическим агентам – кислотам, щелочам и др., – а также термостойкость. Во-вторых, фторсодержащие ПАВ обладают более высокой поверхностной активностью, чем обычные углеводородные ПАВ. Они чрезвычайно эффективны в снижении поверхностного натяжения (образуют пленки на поверхности воды и кислот, которые препятствуют выделению аэрозолей тяжелых металлов и паров различных веществ из электролитов). При адсорбции на поверхности воды фторсодержащие соединения могут снижать поверхностное натяжение воды до $15 \cdot 10^{-3}$ Н/см. В-третьих, поскольку ПАВ этого типа эффективны при крайне низких концентрациях, можно ожидать, что количество используемого вещества будет уменьшаться, а это, кро-

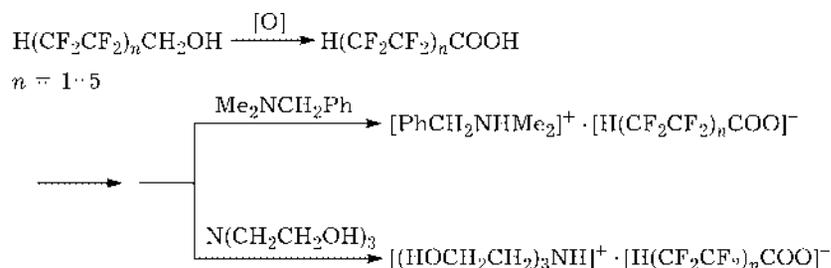


Схема 6.

ме экономических выгод, дает также большие преимущества с точки зрения охраны окружающей среды.

Приведем лишь несколько примеров использования ПАВ. Во-первых, фторсодержащие ПАВ будучи пенообразователями могут использоваться как композиции средств пожаротушения и предназначены для получения воздушно-механической пены при тушении пожаров [24]. Несмотря на высокую стоимость, эффективность ПАВ на основе фторсодержащих соединений не вызывает сомнений. Они используются для тушения горящих емкостей с бензином и другими легковоспламеняющимися органическими растворителями, особенно в местах массового пребывания людей. Пены из фторорганических ПАВ действуют эффективно благодаря тому, что раствор, выделяющийся из пены, образует на поверхности горючей жидкости пленку, которая предохраняет пену от разрушения. Кроме того, фторсодержащие ПАВ обладают химической и термической стойкостью, биологической и высокой поверхностной устойчивостью. Высокая огнетушащая способность пленкообразующих пен на основе фтористых соединений позволяет подавать пену под слой горючего, а также сверху навесными струями, что упрощает процесс тушения. Пленка на поверхности горючей жидкости препятствует поступлению горючих паров в зону горения и предохраняет пену от разрушения, вследствие чего достигается достаточно высокий огнетушащий эффект. Пенообразователи на базе фторорганических соединений представляют собой трудногорючие жидкости, а их рабочие растворы – пожаровзрывобезопасны. В России разработаны пенообразователи ПО-6ФП, “Форэтол”, ПОФ-9М, “Универсальный” и др. [25].

Например, ПО-6ФП предназначен для тушения горящих углеводородов воздушно-механической пеной с пресной водой, “Форэтол” – полярных жидкостей (спиртов, органических кислот и т. п.). В России на ОАО “Галоген” налажено опытное производство послойного пенообразователя ПО-6ФП (ТУ 241279-130-05807960-97)) [25]. Аналогом ПО-6ФП является пенообразователь “Легкая вода” компании ЗМ (США). Пенообразователь ПО-6ФП – биологически разлагаемый продукт, степень био-

разложения >80 %. Ограничение применимости – нельзя тушить пожары классов В₂, С, Д. Фторсинтетический пленкообразующий пенообразователь “Пенофор” (новейшая российская разработка компании “Полифен-трейд”, С.-Петербург) наиболее эффективен и производится на основе отечественного сырья [26].

В качестве пожаротушающего средства автомобилей используют хладоны 125 (ОАО “Галоген”, Пермь) и 227са, но первый пользуется большей предпочтительностью. Принцип их действия заключается в том, что образовавшееся аэрозольное облако покрывает тушащий предмет и затрудняет (или полностью блокирует) поступление кислорода воздуха в зону горения, и горение прекращается.

Второй пример касается способности фторсодержащих ПАВ ингибировать коррозию металлов под действием кислот. Они эффективны как при введении в коррозионную кислотную среду, так и при нанесении тонкой защитной пленки на поверхность металла, контактирующего с кислотой. Поскольку при электрохимическом хромировании применяют хроматные ванны, содержащие серную кислоту и обладающие сильным окислительным действием, процесс проводят при высоких плотностях тока, обычные органические ПАВ не выдерживают этих условий и разлагаются [27]. Пенообразующая способность фторсодержащих ПАВ почти не подвержена влиянию электролитов. Они не разлагаются в условиях электрохимического хромирования и снижают поверхностное натяжение жидкости в ванне, вызывая образование на ее поверхности равномерного слоя пены и препятствуя таким образом выделению ядовитого тумана. ПАВ обладают аэрозолеподавляющим свойством при электролизе различных металлов и не оказывают отрицательного влияния на качество катодного металла и выход по току. Они способны также уменьшать скорость хромирования и снижать коррозию хромируемого объекта [28]. Эти свойства фторсодержащих ПАВ используют при электролитическом меднении и никелировании, широко используемых в производстве автомобилей.

Третий пример касается очистки металлических частей кузовной автомашины. Поскольку фторсодержащие ПАВ характеризуются высокой стойкостью к сильным кислотам и

концентрированным щелочам и снижают поверхностное натяжение (поверхностное натяжение водных растворов обычных ПАВ можно снизить до $(25-27) \cdot 10^{-3}$ Н/см, тогда как фторсодержащих – до $(15-20) \cdot 10^{-3}$ Н/см), добавление их в щелочные чистящие составы позволяет значительно повысить их эффективность [28]. Составы такого типа эффективны при удалении с поверхности стальных листов покрытий и адсорбированных на ней веществ. Кроме того, возможно использование этих ПАВ для отмывки аппаратов от различных органических наслоений и др.

Четвертый пример связан с созданием низкоэнергетических сорбционных слоев ПАВ на поверхности твердых тел в результате процесса хемосорбции, что позволяет снизить коэффициент трения (в несколько раз) и износ контактирующих поверхностей, повысить надежность и ресурс их работы [28]. Они используются также для нанесения защитных пленок на поверхность металлов. Фторсодержащие ПАВ прочно удерживаются на обрабатываемой поверхности. Такие пленки устойчивы к действию воды и масел. Обработанные таким образом медь и латунь даже в атмосфере, содержащей сероводород или сернистый газ, сохраняют блеск и не подвергаются коррозии.

Модифицирование фтором по эфирному фрагменту акрилатов и метакрилатов позволяет получать мономеры, из которых затем получают полимеры с различной молекулярной массой (схема 7). Последние могут найти применение в обработке тканей, для получения покрытий и пленок на неорганических материалах, мембран для очистки воздуха и бензина, ненабухающих в органических растворителях. Эти фторспирты являются альтернативой более дорогим и менее доступным фторированным спиртам типа $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$ и $F(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ [15–17].

Полимеризация фторсодержащих акрилатов приводит к получению полимерных продуктов, особенность которых состоит в том, что они не набухают в органических растворителях и бензине. Следовательно, их можно использовать для изготовления стекол для автомобилей. Низкомолекулярные полиакрилаты растворяются в специальных растворителях, что позволяет получать пленки на лобовом стекле автомобиля с низкой запотеваемостью и прозрачностью стекла. На их основе возможно создание на кузове автомобиля амортизирующего гибкого противоударного покрытия с высокой степенью адгезии к неорганическому покрытию.

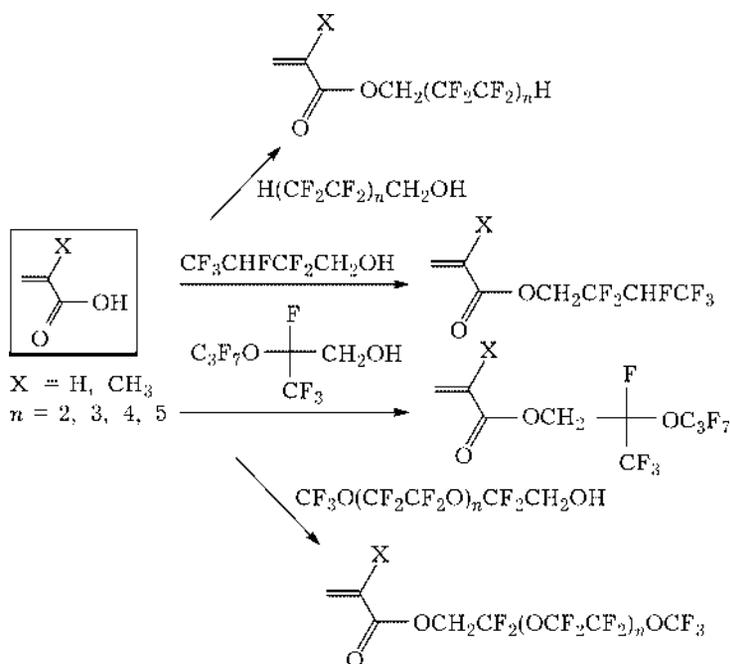


Схема 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный выше материал позволяет констатировать все возрастающий интерес исследователей к разработке подходов введения полифторированных фрагментов в органические молекулы и трансформации простых заместителей в сложные функциональные группировки. В этом отношении использование частично фторированных спиртов, получаемых на базе полифторолефинов, открывает широкие возможности для синтеза новых фторсодержащих материалов. Значительные успехи, достигнутые в последнее время в разработке метода синтеза частично фторированных спиртов, с помощью которых возможно осуществлять введение в органические молекулы фторсодержащих фрагментов, показывают, что они в ряде случаев могут составить альтернативу классическим и хорошо известным методам. Ряд процессов имеют явные преимущества и реальные возможности применения в промышленных технологиях.

В работе в основном на примере спиртов-теломеров авторы стремились продемонстрировать новые подходы и синтетические возможности новых полупродуктов, показать тенденции и основные направления исследований в области синтеза полифторорганических веществ, содержащих разнообразные молекулярные остовы и функциональные группы. Так, освоенная промышленностью технология получения спиртов-теломеров дала толчок к их широкому и всестороннему изучению и синтезу новых фторматериалов, поскольку такие процессы достаточно просты и могут быть реализованы в промышленном масштабе. Естественно, что представленные примеры не исчерпывают всей гаммы возможностей и конкретных примеров использования фторматериалов в производстве автомашин. Можно надеяться, что впоследствии будут выявлены и другие реакции, приводящие к образованию фторсодержащих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications, in R. E. Banks, B. E. Smart and J. C. Tatlow (Eds.), Plenum Press, New York, 1994, 287 p.
- 2 Chemistry of Organic Fluorine Compounds, in M. Hudlicky and A. E. Pavlatt (Eds.), Amer. Chem. Soc., Washington, 1995, 1296 p. (ACS Monogr.; No. 187).
- 3 Synthetic Fluorine Chemistry, in G. A. Olah, R. D. Chambers and G. K. S. Prakash (Eds.), Wiley-Intersci. Publ., New York, 1992, 480 p.
- 4 G. G. Furin, K.-W. Chi, Synthetic Methods for Fluoroorganic Compounds, UUP, Korea, 2001, 400 p.
- 5 Г. Г. Фурин, А. А. Файнзильберг, Современные методы фторирования органических соединений, Наука, Москва, 2000, 239 с.
- 6 Г. Г. Фурин, А. А. Ильин, Л. М. Иванова и др., *Наука – производство*, (2004) 26.
- 7 Пат. 2150459 РФ, 2000.
- 8 Пат. 2074162 РФ, 1997.
- 9 Пат. 2209204 РФ, 2003.
- 10 Пат. 2134257 РФ, 1999.
- 11 Пат. 2124493 РФ, 1999.
- 12 Pat. 187969 US, 2001.
- 13 Ger. Offen DE 3915759, 1990.
- 14 O. Paleta, V. Dedek, H. Routschek, H.-J. Timpe, *J. Fluorine Chem.*, 42 (1989) 345.
- 15 Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 240571, 2001.
- 16 O. Paleta, J. Palecek, J. Michalek, *J. Fluorine Chem.*, 114 (2002) 51.
- 17 Claim 1191009 EPB, 2002.
- 18 K.-W. Chi, G. G. Furin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 21 (2000) 641.
- 19 Заявка 63-45238 Японии, 1988.
- 20 А. с. 1810382 СССР, 1993.
- 21 А. А. Ильин, Ю. Л. Бахмутов, Л. М. Иванова и др., *Журн. прикл. химии*, 77 (2004) 102.
- 22 Pat. 5495034 US, 1996.
- 23 Пат. 2107751 РФ, 1993.
- 24 Галогенсодержащие пожаротушащие агенты. Свойства и применение, Под ред. Н. П. Копылова, ТЕЗА, С.-Петербург, 1999, с. 119–123.
- 25 В. Г. Барабанов, О. В. Блинова, В. С. Зотиков и др., В сб.: Озонобезопасные альтернативы и заменители. Пропелленты, хладагенты, вспениватели, растворители, огнегасящие средства, ХИМИЗДАТ, С.-Петербург, 2003, 304 с.
- 26 Пат. 2206354 РФ, 2002.
- 27 N. S. Prokhorov, Yu. M. Petrov, B. M. Aksyutin *et al.*, 2nd Int. conf. "Chemistry, Technology and Applications of Fluorocompounds": Abstr., St. Petersburg, 1997, p. 148.
- 28 Новое в технологии соединений фтора: Пер. с япон., Под ред. А. В. Фокина, Мир, Москва, 1984, 591 с.