

## Fluoropolümeerid

- Polümeerid, mis on mitmes mõttes unikaalsete omadustega
- Meie põhiline eesmärk on seostada materjalide makro-omadusi molekulaartasandi mikro-omadustega

Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A11, lk 393-429

Peer Kirsch, Angewandte Fluororganische Chemie: Synthese, Pharmazeutika, Flüssigkristalle (konspekt: <http://www.fluorine.de/docs/OFcscript.pdf>)

## Fluor võrreldes vesiniku ja halogeenidega

X	H	F	Cl	Br	I	C
C-X sideme pikkus (Å)	1.09	1.38	1.77	1.94	2.13	1.N
C-X sideme energia (kJ/mol)	410	484	323	269	212	348
Elektronegatiivsus	2.1	4.0	3.0	2.8	2.5	2.5
C-X sideme dipoolmoment	(0.4)	1.41	1.46	1.38	1.19	
VdW raadius (Å)	1.2	1.35	1.8	1.95	2.15	
Polariseeritavus, $\alpha$ ( $10^{-24}$ cm <sup>3</sup> )	0.67	0.68	2.59	3.72	5.77	

– Andmed on orienteeruvad

2.02.2011

2

## Väikesed mõõtmed

Vesinikust veidi suurem

Teistest halogeenidest märksa väiksem



1. Polüfluoroühendid "mahuvad" koos püsima
2. Tihedus kõrge

X	H	F	Cl	Br	I	C
C-X sideme pikkus (Å)	1.09	1.38	1.77	1.94	2.13	1.N
C-X sideme energia (kJ/mol)	410	484	323	269	212	348
Elektronegatiivsus	2.1	4.0	3.0	2.8	2.5	2.5
C-X sideme dipoolmoment	(0.4)	1.41	1.46	1.38	1.19	
VdW raadius (Å)	1.2	1.35	1.8	1.95	2.15	
Polariseeritavus, $\alpha$ ( $10^{-24}$ cm <sup>3</sup> )	0.67	0.68	2.59	3.72	5.77	

## C-F side väga tugev

C-F sideme katkemise energia on väga kõrge



C-F sidemed on nii hüdrofüüsiliselt kui termiliselt väga stabiilsed

X	H	F	Cl	Br	I	C
C-X sideme pikkus (Å)	1.09	1.38	1.77	1.94	2.13	1.N
C-X sideme energia (kJ/mol)	410	484	323	269	212	348
Elektronegatiivsus	2.1	4.0	3.0	2.8	2.5	2.5
C-X sideme dipoolmoment	(0.4)	1.41	1.46	1.38	1.19	
VdW raadius (Å)	1.2	1.35	1.8	1.95	2.15	
Polariseeritavus, $\alpha$ ( $10^{-24}$ cm <sup>3</sup> )	0.67	0.68	2.59	3.72	5.77	

## F on väga elektronegatiivne

F elektronegatiivsus on väga kõrge



C-F sideme dipoolmoment on kõrge

X	H	F	Cl	Br	I	C
C-X sideme pikkus (Å)	1.09	1.38	1.77	1.94	2.13	1.N
C-X sideme energia (kJ/mol)	410	484	323	269	212	348
Elektronegatiivsus	2.1	4.0	3.0	2.8	2.5	2.5
C-X sideme dipoolmoment	(0.4)	1.41	1.46	1.38	1.19	
VdW raadius (Å)	1.2	1.35	1.8	1.95	2.15	
Polariseeritavus, $\alpha$ ( $10^{-24}$ cm <sup>3</sup> )	0.67	0.68	2.59	3.72	5.77	

## F on väga madala polariseeritavusega

F polariseeritavus on lähedane H omale



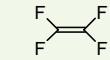
Molekulidevahelised jõud polüfluoroühedites on madalad

X	H	F	Cl	Br	I	C
C-X sideme pikkus (Å)	1.09	1.38	1.77	1.94	2.13	1.N
C-X sideme energia (kJ/mol)	410	484	323	269	212	348
Elektronegatiivsus	2.1	4.0	3.0	2.8	2.5	2.5
C-X sideme dipoolmoment	(0.4)	1.41	1.46	1.38	1.19	
VdW raadius (Å)	1.2	1.35	1.8	1.95	2.15	
Polariseeritavus, $\alpha$ ( $10^{-24}$ cm <sup>3</sup> )	0.67	0.68	2.59	3.72	5.77	

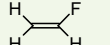
## Fluoropolümeerid

- Homopolümeeridena omavad vaid nelja fluoroalkeeni polümeerid tähtsust:

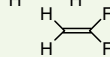
– Tetrafluoroetüleen, TFE



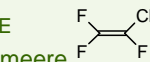
– Vinüülfluoriid, VF



– Vinülideenfluoriid, VDF



– Klorotrifluoroetüleen, CTFE



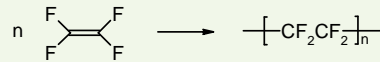
- Palju kasutatakse kopolümeere

2.02.2011

7

## Polü-tetrafluoroetüleen (PTFE, Teflon)

- Tuntuim fluoropolümeer
- Avastas R. J. Plunkett, 1938 (firmas Du Pont)



- Polümeeriseeritakse temperatuuri hoolega kontrollides, sest monomeer võib plahvatuslikult laguneda (andes C ja CF<sub>4</sub>)

2.02.2011

8

## PTFE struktuur

- Väga kõrge molekulmass: 10<sup>6</sup> – 10<sup>7</sup>
- Molekulid on ilma hargnemisteta
  - Erinevalt PE-st, mis on alati veidi hargnenud
- Molekulid on pulgakujulised
  - Siksakiline heeliksstruktuur, sammuga ca 26 C aatomit
  - Steerika sunnib heeliksisse, erinevalt PE-st
- Molekulid on jäigad
  - Erinevalt PE-st on ahelas kõverdumisi vähe
  - Steerika hästi ei lase

2.02.2011

9

## PTFE keemiline püsivus

- C-F sideme energia PTFE-s on 481 kJ/mol
  - üks kõrgemaid üksiksideme energiasid, mis teada on
- F aatomid ekraneerivad C-ahelat reagentide eest  
Tulemus:
- **Unikaalne keemiline ja termiline püsivus**
  - Vaid sulatatud leelismetallid ning kõrge temperatuuril ClF<sub>3</sub> ja F<sub>2</sub> võivad PTFE-ga reageerida
  - Üks kõige tulekindlaimad polümeere
  - Üks kõige ilmastikukindlaimad polümeere
    - ei muutu 20-30 aastaga mistahes kliimas

2.02.2011

10

## PTFE termiline püsivus

- Üks kõige temperatuurikindlaimad polümeere
  - Lagunemine pole märgatav alla 440 °C
  - Sidemete energia kõrge
  - F aatomid mahuvad ahela ümber ära
- Sulab ca 330 °C

2.02.2011

11

## PTFE pinnaomadused

- Pinna vabaenergia on väga madal
- Ahelate omavahelise vastasmõju energia on väga madal
  - F madal polariseeritavus
  - C-F dipoolide suunad
- PTFE on kõige libedam teadaolev tahke aine
- PTFE pind on üks kõige halvemini märguvaid pindu
  - pinda märgavad vaid erakordselt madala pindpinevusega ained

2.02.2011

12

## PTFE lahustuvus

- PTFE ei lahustu alla 300 °C üheski tuntud lahustis, sest
  - Molekulmass on väga kõrge
  - Molekulide vastasmõju lahustimolekulidega on väga madal
- Üle 300 °C pundub mõnedes polüfluorolahustites

2.02.2011

13

## PTFE Voolavus tahkes olekus

- Kuna PTFE ahelate vahelised jõud on väga nõrgad, siis ka tahkes olekus muudab oma vormi
  - eriti surve all
- Hea: PTFE tihendid liibuvad väga tihedalt vastu pindasid
- Halb: PTFE tihendid aja jooksul "vajuivad ära"

2.02.2011

14

## PTFE dielektrilised omadused

- Diel. konstant  $\epsilon = 2.1$  → väga hea elektriisolaator
  - $\epsilon$  ei muutu laias temperatuurivahemiks (-40 .. 250 °C)
  - $\epsilon$  ei muutu laias sagedustevahemikus (5 Hz .. 10 GHz)
- Põhjused:
  - C-F dipoolide vastassuunaline orienteeritus
    - erinevalt PVC-st
  - PTFE väga madal polariseeritavus
    - erinevalt PVC-st

2.02.2011

15

## PTFE töödeldavus

- Sulas olekus on PTFE viskoossus ülimalt kõrge
  - kõrge molekulmassi tõttu
  - seetõttu töödeldavus kehvapolne
    - Tavalised ekstrusiooni- ja vedel-vormimistehnikad ei tööta
    - Kasutatakse pulbrite/graanulite kuumpressimist (*sintering*)
- Kehv töödeldavus on üks põhilisi PTFE puuduseid
  - teine on kõrge hind

2.02.2011

16

## PTFE töödeldavus

- Polümeriseerumisprotsessist saadakse enamasti üks kolmest:
  - **graanulid** (poorsed, d ca 1 mm)
  - **pulber** (kristalne, mittepoorne)
  - **vesidispersioon** (osakese d ca 0.2  $\mu\text{m}$ )

2.02.2011

17

## PTFE töödeldavus

- Graanulitest tooted kuumpressitakse
- Pulbriga saab teha ekstrusiooni
  - pulber segatakse väikese koguse määrdeainega
    - määre aurustub ekstrusiooni käigus
  - peale ekstrusiooni kuumutatakse läbi, et koalestseeruks lõplikult
- Dispersiooni kasutatakse immutamiseks ja pihustussegude tegemiseks

2.02.2011

18

## PTFE töödeldavus

- PTFE saadakse enamasti plokkide, silindrite või vooliku kujul
- Plokid ja silindrid on kergesti mehaaniliselt töödeldavad – puurimine, freesimine, treimine
  - Pehme
  - Sitke
  - Kuid kaod on suured

2.02.2011

19

## Miks on PTFE molekulmass kõrge?

- Ahelate vahelised jõud on nõrgad
  - Ahelad saavad vabalt üksteise suhtes libiseda
- Ahelad korrapärased
  - Kristallilisus kõrge
- Sellised materjalid on enamasti väga pehmed
  - ja aja jooksul voolavad
- Et PTFE oleks mehaaniliselt piisavalt tugev, peavad ahelad olema pikad
- Sellest kõrge molekulmassi vajalikkus

2.02.2011

20

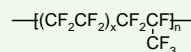
## PTFE nimed ja tootjad

- Du Pont – Teflon PTFE
- Ausimont – Algoflon, Halon
- Daikin Kogyo – Polyflon
- ICI – Fluon
- Venemaa (Ftoroplast), Hiina

2.02.2011

21

## Tetrafluoroetüleen-heksafluoro propüleen-kopolümeer (FEP)



- Polümeriseerimine vesidispersioonis
- HFP võetakse liias, sest see monomeer on madalama reaktsioonivõimega
- Tegemist on juhusliku kopolümeeriga
- HFP moolprotsent on 8-9%

2.02.2011

22

## FEP, voolavus

- FEP-il on märksa madalama molekulmassi juures piisav mehaaniline vastupidavus
  - Ahelad ei saa üksteise suhtes nii vabalt liikuda
  - Kristallilisus madalam
- Kommertsiaalsel FEP-il on molekulmass ca 100 korda väiksem kui PTFE

2.02.2011

23

## FEP, voolavus

- Sulas olekus viskoossus madalam ja voolavus hea
  - Erinevatel markidel erinev
- Paremini töödeldav
- Kasutatavad on tavalised polümeeride töötlemise viisid
- Ekstrusioon on tehtav kiiresti (suured mahud)
- Saab ekstrudeerida teiste materjalide peale

2.02.2011

24

## FEP, keemiline püsivus

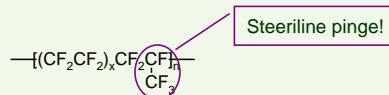
- Suures plaanis sama, mis PTFE-I
- Siiski, kõrgel temperatuuril kardab NaOH
- Ilmastikukindlus sama
- Tulekindlus sama

2.02.2011

25

## FEP, termiline püsivus

- Termiline püsivus madalam
- Kasutatav ca 200 kraadini
- Mehaanilised omadused ja keemiline stabiilsus kõrgel temperatuuril kehvemad kui PTFE-I



2.02.2011

26

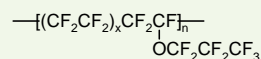
## FEP kasutus ja tootjad

- Põhiliselt elektriisolaatorina ja keemia- ning laboriseadmetes
- Tootjad
  - Du Pont – Teflon FEP
  - Daikin Kogyo – Neoflon

2.02.2011

27

## TFE-Perfluoropropüülvinüüleeter kopolümeerid (PFA)

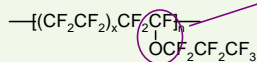


- Loodi FEP "parendusena"
- Parandada:
  - termilist stabiilsust
  - omadusi kõrgel temperatuuril

2.02.2011

28

## PFA, perfluoroalkoksürühma mõju



Steeriline pingel väiksem, kui CF<sub>3</sub> kõrvalahela korral!

- -O-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>:
  - madalama steerilise pingega kui CF<sub>3</sub>
  - Vähendab kristallilisust rohkem kui CF<sub>3</sub>
- Samas keemilise püsivuse poolest sarnane
- Perfluoroalkoksürühmi nimetatakse vahel "pseudohalogenideks"

2.02.2011

29

## PFA, perfluoroalkoksürühma mõju

- CF<sub>2</sub>=CF-O-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> monomeeri on kaugelt vähem polümeeris sees kui CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>3</sub> monomeeri FEP-is
- Samas see monomeer ise on "efektiivsem"

2.02.2011

30

## PFA termilised omadused

- Sulab 305-310 °C
  - vaid ca 20 °C alla PTFE
- Maksimaalne kasutustemperatuur on ca sama, mis PTFE korral
  - ca 260 °C
- Sulas olekus veel voolavam kui FEP
- Hästi töödeldav

2.02.2011

31

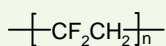
## PFA omadused, kasutusala

- Väga PTFE moodi
  - Kannatab enam vähem kõiki kemikaale
  - Väga tulekindel
  - Suurepärase elektriliste omadustega
  - Väga libe
  - Elektriisolatsioon, keemiatööstuse- ja laborisedmed
- Tootjad
  - Du Pont – Teflon PFA
  - Hoecht – Hostafon TFA
  - Daikin Kogyo – Neoflon AP

2.02.2011

32

## Polüvinülideenfluoriid, PVDF



- Korrapärane lineaarne polümeer
- Dielektriline konstant 8-9
- Lahustub paljudes lahustites
  - atsetoon, etüülatsetaat, butüülatsetaat
  - Aga ei lahustu vees

2.02.2011

33

## PVDF omadused

- Sulab ca 170 °C
- Kehv dielektrik
- Suhteliselt hea keemiline vastupidavus
- Suurepärase ilmastiku- ja UV-kindlus

2.02.2011

34

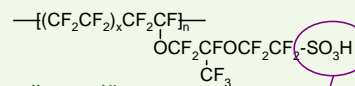
## PVDF kasutamine

- Metallpindade ilmastikukindlad katted
  - Katused
  - Aknaraamid
- Kuumaga kokku tõmbuvad torud
- Süstafiltrid
- Tootjad:
  - Pennwalt – Kynar
  - Solvay – Solef
  - Dynamit Nobel – Dyflor
  - Daikin Kogyo – Neoflon VDF

2.02.2011

35

## Nafion



- Tugevalt happeline polümeer
- Poorne
- Kasutatakse enamasti membraanina
- tetrafluoroetüleeni ja perfluoro-3,6-dioksa-4-metüül-7-oktaansulfohappe kopolümeer

Tugevalt  
happeline rühm

2.02.2011

36

### *Nafion, omadused, kasutamine*

- Keemiliselt väga püsiv
- Kasutatav kuni ca 190 °C
- Polümeerne elektrijuht
  - Madaltemperatuursete kütuselementide juures
- Kõrgelt happeline ionvaheti
  - Sünteesis ainete “puhas” protoneerimine

2.02.2011

37