

Разработка антиадгезионных фторопластовых покрытий для пищевых технологий

Губанова Марина Ивановна, Кириш Ирина Анатольевна, Банникова Ольга Анатольевна, Безнаева Ольга Владимировна

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств»

Корреспонденция, касающаяся этой статьи, должна быть адресована Губановой М.И., ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств», адрес: 125080, город Москва, Волоколамское шоссе, дом 11. E-mail: m_guban@rambler.ru

В статье рассматривается актуальный вопрос создания модифицированных полимерных композиций на основе порошкового фторопласта для антиадгезионных термостойких покрытий. В настоящее время сложность создания разделительных покрытий пищевого назначения обусловлена ограниченным выбором полимерных материалов, пригодных для покрытий, контактирующих с продуктами питания, обладающих высокой термостойкостью, а также низкой поверхностной энергией, ответственной за уровень адгезионного взаимодействия с пищевыми средами. Для исследования комплекса структурных характеристик использованы методы сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии. Исследованы как поперечные срезы, так и поверхность покрытий, что позволило установить, что причиной улучшенных механических характеристик модифицированных покрытий является равномерное распределение их по объему, приводящее к гомогенизации структуры, формированию гладкой поверхности покрытий и бездефектной границы раздела «металл-покрытие».

Ключевые слова: антиадгезионные покрытия, фторопласты, модификация, полимерные композиции

Введение

В настоящее время вопрос расширения ассортимента термо- и химически стойких полимерных материалов пищевого назначения, пригодных для покрытий, контактирующих с продуктами питания актуален в связи с ограниченным выбором полимерных материалов, обладающих высокой термостойкостью, а также низкой поверхностной энергией, ответственной за уровень адгезионного взаимодействия с пищевыми средами.

В России, и за рубежом в качестве возможных пленкообразователей для разделительных слоев исследовали фторопласты, пентапласты, полиолефины, кремнийорганические соединения и другие полимеры. Однако практическое использование получили преимущественно кремний- и фторорганические соединения, в меньшей степени - полиолефины, в связи с тем, что разделительные покрытия, применяемые в контакте с пищевыми

продуктами, должны отвечать определенным требованиям. Ведь наряду с температурными параметрами обработки, особенности химической природы и физической структуры различных пищевых продуктов диктуют необходимость индивидуального подхода к обоснованию выбора эффективных полимерных материалов для антиадгезионных покрытий оборудования и технологической оснастки пищевой промышленности.

Широко известные на сегодняшний день покрытия для хлебопекарной промышленности на основе суспензионного фторопласта и кремнийорганических соединений предназначены в основном для эксплуатации в щадящих условиях: на агрегатах малой и средней мощности периодического типа; в режиме, исключающем горячие простои и термоудары; и не рассчитаны на условия промышленной эксплуатации на отечественных высокопроизводительных агрегатах непрерывного действия, в том числе с неполной и неритмичной нагрузкой. Кроме того, известные покрытия технологиче-

ски не позволяют создать сплошные равной толщины антипригарные покрытия, как для хлебных форм, так и для перфорированных листов, гофрированных кондитерских форм, профилей сложной конфигурации. Недостатками известных отечественных и зарубежных покрытий на основе суспензионных композиций являются: трудоемкость и длительность процесса приготовления композиций, а также применение экологически опасных веществ (толуола, ксилола и др.). Покрытия на основе растворных систем, не обеспечивают равномерности слоя по всей поверхности оснастки, что вызывает деформацию тепловых полей, возникновение термоударов на отдельных участках оснастки с последующим ее короблением или прогоранием и другие нежелательные последствия. В наибольшей степени устранить указанные негативные факторы возможно лишь при использовании порошковых антипригарных покрытий.

Порошковые композиции являются экологически благоприятными материалами, позволяя создавать практически безотходные производства с использованием высокопроизводительных методов, в частности, электростатического напыления (Harris, 1995), технологичность порошковых композиций позволяет создать покрытие равной толщины на поверхностях сложной конфигурации (Vincentz, 1999; Anan'ev, 2008).

Литературный обзор

Для работы на высокотемпературных агрегатах непрерывного действия необходимы покрытия нового поколения, так как жесткие условия приводят к быстрому «выгоранию» всех ранее известных типов покрытий. Нами проведен анализ некоторых термостойких пленкообразующих и способов модификации полимерных покрытий.

Термостойкость определяется не только химическим составом полимера, а главным образом строением звена и всей макромолекулы. Известно, что повышению теплостойкости способствуют все факторы, снижающие подвижность полимерных цепей: наличие громоздких боковых групп, сильное межмолекулярное взаимодействие, кристалличность, поперечные связи, циклы в полимерных цепях (Коршак, 1969; Anan'ev, 2008).

При термическом воздействии на полимерную пленку независимо от того, исходит это воздействие от подложки или с внешней стороны, воз-

можно протекание обратимых и необратимых процессов. Первые связаны с ослаблением межмолекулярного взаимодействия в полимере и характеризуют теплостойкость, вторые – разрывом химических связей; они отражают термостойкость. Склонность полимеров к необратимым химическим изменениям связана с энергией их химических связей. Наиболее высокие значения энергии диссоциации характерны для связей C-F 486 кДж/моль, B-O 475 кДж/моль, Si-O 446 кДж/моль (против 250-295 кДж/моль для связи C-C). В связи с этим фторопласты, бор-, кремний- и другие элементорганические полимеры относятся к числу наиболее термостойких (Мухаметов, 2018)¹.

Покрытия из полиимидных лаков марок ПАК-1 и ПАК 1/20 предназначены для эксплуатации при температурах от -200 до 250°C, ограниченно – до 300°C и кратковременно – до 400°C. Такие марки как, Пак-1/25, СП-1, ПИР-1 используются для получения покрытий от -200 до 220-250°C и кратковременно до 300-320°C

Пентапласт используется в виде тонких покрытий, получаемых из суспензий в органических растворителях с последующим спеканием или напылением порошкообразного полимера. Подобные покрытия устраняют применение дорогих сплавов и нержавеющей стали при изготовлении коррозионностойких деталей.

В работах В.Е. Гуля с сотрудниками представлены результаты исследований пентапласта. Исследована зависимость величины адгезии покрытий на основе пентапласта от температуры и времени обработки покрытия. В результате экспериментов показано, что максимальная адгезионная прочность пентапласта (7,3 МПа) наблюдается при температуре оплавления 250°C и времени оплавления 30 минут. По санитарно-гигиеническим свойствам пентапласт разрешается использовать в пищевой промышленности только в тех случаях, когда температура эксплуатации не будет превышать 80°C.

Отечественная промышленность вырабатывает целый ряд жидких кремнийорганических полимеров с разнообразными свойствами и назначением. Наибольшее распространение и применение в хлебопекарной промышленности нашли кремнийорганические жидкости ГКЖ-94 и АМСР-3. Термостабильность кремнийорганических жидкостей находится в пределах от 100 до 350°C. К достоинствам кремнийорганических олигомеров

¹ Яковлев, А. Д. (1981). *Химия и технология лакокрасочных покрытий*. Химия.

следует отнести хорошие антиадгезионные свойства, простоту и доступность технологии их получения, серийный выпуск ингредиентов. К недостаткам относится низкая стойкость к пищевым кислотам, недостаточные износ- и термостойкость, а также относительно непродолжительный срок службы. Известен ряд зарубежных композиций для покрытий на основе кремнийорганических соединений, отличающихся, в основном, модифицирующими добавками.

Одним из наиболее перспективных классов пленкообразующих для антипригарных покрытий являются фторорганические полимеры. Они характеризуются биологической инертностью; высокой устойчивостью к агрессивным средам; низкой поверхностной активностью; пригодностью к эксплуатации в широком интервале высоких и низких температур. Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт - 4) – полимер этилена, в котором все атомы водорода замещены фтором, достаточно хорошо изучен (Milek, 1965). Это высокомолекулярный кристаллический полимер с температурой плавления около 330 °С, выше которой исчезает кристаллическая структура и полимер превращается в аморфный прозрачный материал, не переходящий из высокоэластического в вязкотекучее состояние даже при температуре разложения. Особенности структуры перфторированной цепи политетрафторэтилена и необычайно высокие значения молекулярной массы обуславливают выдающуюся термостойкость и теплостойкость этого полимера (температура разложения > 425 °С), значительно более высокую, чем у остальных гомополимеров.

Вследствие замены атомов водорода в углеродной цепи на атомы фтора полимерные цепи принимают спиральную конформацию. В результате закручивания углерод-углеродной цепи ПТФЭ в кристаллическом состоянии образуется почти идеальный цилиндр с внешней оболочкой из атомов фтора (Kabat, 2018).

Наличие такого инертного, полностью фторированного внешнего слоя обуславливает исключительно высокую химическую стойкость и низкую плотность энергии когезии этого полимера.

Поверхностная энергия ПТФЭ – одна из самых низких для всех известных твердых тел. Именно этими причинами объясняется низкий коэффициент трения поверхности ПТФЭ, его высокие антиадгезионные свойства. Кристаллические области ПТФЭ содержат длинные ленты шириной от 0,2 до 1 мкм,

состоящие из параллельных полос, перпендикулярных длинной оси ленты (Wang, 2018).

Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (ТФЭ-ГФП, фторопласт – 4МБ) имеет кристаллическую структуру. Кристаллические переходы, характерные для политетрафторэтилена, сдвигаются в область значительно более низких температур или не проявляются. Так, переходы первого порядка, характерные для политетрафторэтилена при 19 и 327 °С, для сополимера сдвигаются в область температур –85 и 275 °С соответственно (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1970).

Поиск по зарубежной базе данных позволил выявить ряд фторопластовых композиций, предназначенных для антипригарной защиты кухонной посуды (суспензионные), для антикоррозионной защиты оборудования нефтехимических предприятий (суспензионные), а также для окрашивания металлических конструкций в авиационной промышленности (порошковые). Ближайшим аналогом отечественных композиций из зарубежных патентов является композиция запатентованная фирмой DuPont² на основе суспензионных фторопластов с введением слюды, покрытой двуокисью титана и других компонентов, предназначенная для кухонной посуды.

По совокупности физических и технологических свойств, а также с учетом разрешенного контакта с пищевыми продуктами, фторопласт-4МБ является наилучшим выбором. По сравнению с другими фторполимерами, фторопласт-4МБ отличается большей прозрачностью и отсутствием цвета, несколько более высокой прочностью. Из него легче получить порошок с нужной степенью дисперсности, что позволяет формировать более качественные тонкослойные покрытия. К зарубежным аналогам фторопласта-4МБ по свойствам и применению относятся полимеры группы TeflonFEP, HostaflonFEP, NeoflonFEP.

Как указывалось ранее, в макромолекулах сополимера полярные группы практически отсутствуют, в связи с этим получение покрытий из фторопласта – 4МБ связано с определенными техническими трудностями. Симметричное строение фторуглеродных связей устраняет возникновение нескомпенсированных зарядов (дипольный момент фторопласта практически равен нулю), поэтому поляризуемость частиц фторопласта в электрическом поле весьма незначительная. Это не позволя-

² DUPONT, Fluoropolymercoatings, Пат. GB № 1557230)

ет получать из исходного фторопласта равномерные покрытия. Кроме того, при температурах, которые мы можем обеспечить для формирования покрытий, вязкость расплава высока, что значительно усложняет формирование защитных слоев заданной толщины на металлической поверхности. Промышленность в настоящее время не располагает надежными технологическими приемами, позволяющими формировать пленку покрытия на основе сополимера ТФЭ-ГФП необходимой для антиадгезионной и противокоррозионной защиты толщины, сплошности и с высокой адгезией к металлической основе.

К модифицирующим добавкам для термостойких покрытий наряду с общими требованиями предъявляют также и некоторые специфические. В частности, эти ингредиенты должны сохранять физические и химические свойства в широком интервале температур, способствовать снижению внутренних напряжений в покрытии и сближению температурных коэффициентов расширения покрытия и подложки. В состав материалов для термостойких лакокрасочных покрытий вводят главным образом неорганические вещества – окись цинка, двуокись титана, окись хрома, железистые, селено-кадмиевые порошки, алюминиевую пудру, цинковую пыль, порошки из нержавеющей стали и др. (Макарова, 1998; Thometzec, 1997). Для повышения твердости, теплопроводности, стойкости к истиранию, снижения деформации под нагрузкой и коэффициента термического расширения во фторопластовые композиции добавляют наполнители, выдерживающие температуру его переработки (Нисон, 1984).

Часто для снижения вязкости расплава полимера используются низкомолекулярные добавки, и они могут играть роль искусственных зародышей кристаллизации, способствующих образованию надмолекулярных структур (Макарова, 1998).

Введения 0,1-0,5% высокодисперсного наполнителя бывает достаточно для модификации кристаллической структуры всего объема полимера.³

Наполненные композиции поливинилиденфторида с сажей, окисями хрома и цинка имеют повышенную износостойкость и менее склонны к термодеструкции⁴. С целью уменьшения температурных напряжений и для сближения значений температурных коэффициентов расширения полимерного покрытия и металлической детали

предложено введение нитрида бора, как наполнителя с наименьшим коэффициентом температурного расширения ($1,1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) (Паншин, 1978). Нитрид бора вводят в композиции на основе фторопласта-4 для повышения износостойкости покрытий (Джейл, 1968).

Двуокись титана – белое тугоплавкое вещество, нерастворимое в воде и разбавленных кислотах. Широко применяется в качестве белого пигмента в лакокрасочной промышленности, в производстве синтетических волокон, пластмасс, термостойкого и оптического стекла (например, Judin, 1992). Одной из основных сфер применения двуокиси титана является пищевая упаковка. Диоксид титана непосредственно применяется при изготовлении полимерных порошковых покрытий, полиуретановых покрытий, эпоксидных покрытий, электроосаждаемых красок и др. (Слонимский, 1967; Thometzec, 1997).

Согласно (Соголова, 1970) порошковая композиция для покрытий в качестве фторсодержащего сополимера содержит (в масс.ч.): фторопласт 4 МБ сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом – 100,0; дисульфид молибдена 4,0-10,0; нитрид бора 1,0-2,0; окись хрома 2,0-4,0; трифенилфосфин 4,0-6,0; дифенилсиландиол 5,0-8,0. Однако данное покрытие также имеет целый ряд существенных недостатков. После проведения эксплуатационных испытаний выяснилось, что наличие дисульфида молибдена при ужесточении условий эксплуатации приводит к растрескиванию покрытий и потере антипригарных (антиадгезионных) свойств. Кроме того, дисульфид молибдена склонен к гидролитической реакции. Трифенилфосфин является токсичным. Вышеуказанные покрытия имеют структурную неоднородность и повышенные внутренние напряжения, следствием чего является растрескивание и снижение его адгезии к металлу. Предлагаемый разброс процентного содержания компонентов не позволяет эффективно оптимизировать эксплуатационные свойства покрытия.

Теоретическое обоснование

Для создания композиций на основе порошкового фторопласта-4МБ с заданным комплексом эксплуатационных свойств, обеспечивающих необходимые технологические параметры полимерных композиций и адаптированным к известным технологиям нанесения необходима структурная

³ Основы технологии переработки пластмасс, под ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусева, 1995

⁴ Thometzec, P., et al. (1996). Properties of powder paint materials with inorganic pigments. *Farbe und Lack*, 102(2), 93-100.

модификация, направленная на улучшение физических (прежде всего адгезионных) свойств фторопласта, осуществляемая преобразованием их надмолекулярной структуры.

В нашей работе мы использовали принципы выбора модифицирующих добавок для полимерных композиционных материалов, развитых в фундаментальных исследованиях в области создания оптимальных фазовых структур в полимерных композитах, выполненных под руководством д.х.н., проф. В.Н. Кулезнева и д.т.н., проф. И.Д. Симонова-Емельянова (Симонов-Емельянов, 2005 Kuleznev, 1986)

В общем случае вносимые модифицирующие добавки должны отвечать следующим требованиям:

1. высокая степень дисперсности; желательно, чтобы частицы наполнителя были много меньше зерен полимера, на основе которого составляется композиция;
2. термостойкость в пределах температуры и времени пленкообразования;
3. относительная инертность по отношению к полимеру: наполнитель не должен существенно увеличивать температуру текучести и вязкость расплавов, т.е. тормозить пленкообразование.

Заинтересованность в создании прочных долговечных покрытий обуславливает необходимость дифференцированного подхода к выбору наполнителей с учетом их усиливающего действия на полимер. Усиление полимерных пленок при введении наполнителей подчиняется общим закономерностям поведения полимерных систем.

Таким образом, анализ литературных данных позволил определить нам составы полимерных композиций для получения покрытий с заданными свойствами.

Материалы

В качестве объектов исследования был выбран порошковый фторопласт-4МБ и композиции покрытий на его основе. В композиции в качестве модифицирующих добавок вводили следующие компоненты: нитрид бора, оксид хрома, двуокись титана, ДФСД. Содержание модификатора варьировали в интервале от 0,05 до 10 масс. ч. на 100 масс. ч. фторопласта-4МБ. Была исследована следующая группа композиций:

- №1: фторопласт-4МБ + MoS₂;
- №2: фторопласт-4МБ + Cr₂O₃;
- №3: фторопласт-4МБ + TiO₂;

- №4: фторопласт-4МБ + BN;
- №5: фторопласт-4МБ + ДФСД.

Содержание модификатора варьировали в интервале от 0,05 до 10 масс. ч. по отношению к 100 масс. ч. фторопласта-4МБ.

Для исследования покрытий их формировали на алюминиевой фольге, а затем отделяли от подложки. Алюминиевую пластинку оборачивали алюминиевой фольгой толщиной 50-70 мкм; поверхность фольги обезжиривали ацетоном. После нанесения композиции пластины подвергали термообработке в условиях, при которых композиции проявляли максимальное адгезионное взаимодействие с алюминием - в течение 3,5÷4,5 часов при температуре 340-360 °С, с последующим естественным охлаждением до комнатной температуры. Затем участок фольги с полученным покрытием выдерживали в растворе соляной кислоты до полного растворения алюминия.

Методы исследования

Метод сканирующей электронной микроскопии

Структурно - морфологические исследования композиций на основе фторопласта-4МБ (в виде свободных пленок и покрытий на подложке) проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа «JSM» с рентгеновским микроанализатором KEVEX-711 методом электронно-зондового микроанализа, с определением элементного состава и компьютерной обработкой спектров характеристического рентгеновского излучения. Поперечные срезы готовили при помощи ультрамикротомата. Разрешение микроскопа при исследованиях составляло 60 ангстрем.

Метод ИК-спектроскопии

Измерения ИК-спектров образцов «свободных» пленок фторопластовых композиций проводилось:

- на ИК – Фурье спектрометре, модель EQUINOX 55, фирма «Bruker», Германия. Спектральный диапазон прибора – 7500-50 см⁻¹, разрешение – лучше, чем 0,5 см⁻¹, точность определения волнового числа – лучше, чем 0,01 см⁻¹. Спектроскопическое программное обеспечение прибора – пакет аналитических программ OPUS / IR.
- на ИК – Фурье спектрометре Spectrum One фирмы «Perkin-Elmer» с использованием приставки Universal ATR.

При исследовании образцов были использованы стандартная методика «на просвет» и метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Приставка МНПВО имеет форму параллелепипеда с числом отражений $N = 210$ и снабжена угловым измерительным устройством, позволяющим работать при нескольких углах отражения, определяемых с точностью $\pm 0,5$, в пределах от 25 до 60° .

Результаты и обсуждение

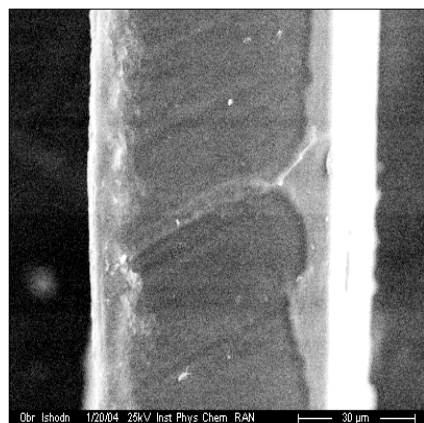
Исследование структуры фторопластовых покрытий методом электронно-микроскопического сканирования

Электронно-микроскопические исследования фторопластовых покрытий проводили методом сканирующей электронной микроскопии совместно с Институтом физической химии РАН. Изучали покрытия из исходного фторопласта и модифицированных композиций. Исследования были выполнены при помощи сканирующего микроскопа фирмы «JSM», оснащенного рентгеновским микроанализатором «Kevex». Разрешение микроскопа при исследованиях составляло 60 ангстрем.

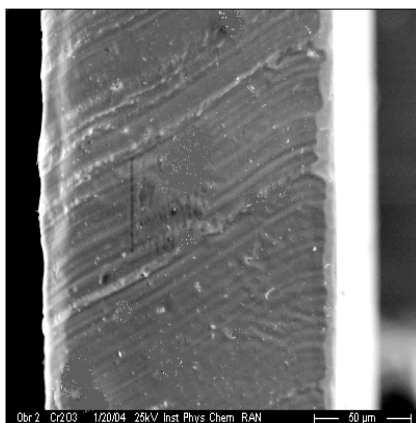
Основной целью этих экспериментов было изучить рельеф поверхности и структуру покрытий, установить характер распределения модифицирующих добавок в покрытиях, косвенно оценить качество адгезионного взаимодействия покрытия и основы на границе алюминий – фторопласт. Для этого были выполнены срезы свободных пленок

Рисунок 1

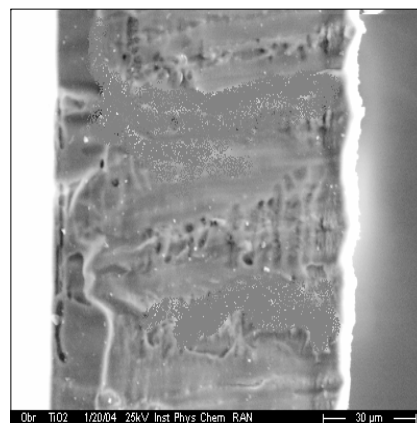
Электронные микрофотографии поперечных срезов свободных пленок: (а) – исходного фторопласта-4МБ; (б) – фторопласт-4МБ (100 масс.ч.) + TiO_2 (1 масс.ч.); (в) – фторопласт-4МБ (100 масс.ч.) + ДФСД ($0,05$ масс.ч.)



(а)



(б)



(в)

нок покрытий, и поперечных срезов, полученных с элементов таких форм. Срезы получали при помощи ультрамикротомы, направление движения ножа прибора при срезе – параллельно поверхности формы.

На рисунке 1 представлены микрофотографии поперечных срезов свободных пленок исходного фторопласта и модифицированных композиций. На микрофотографиях отчетливо видно, что рельеф поверхности срезов модифицированных образцов характеризуется более ровными границами по сравнению с исходным образцом, вероятно, вследствие изменения соотношения кристаллической и аморфной фаз с образованием бездефектной однородной аморфизированной структуры.

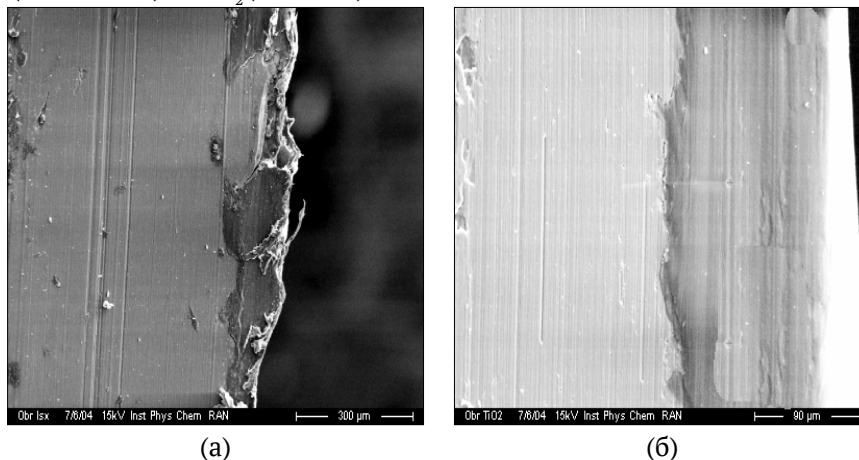
На микрофотографиях поперечных срезов, представленных на рисунке 2 у исходного образца фторопластового покрытия на подложке, в отличие от модифицированного покрытия на подложке, на поверхности и на границе с подложкой видны микродефекты, на краях которых при нагрузке могут возникать перенапряжения. Это, скорее всего, и является причиной улучшения механических характеристик при модификации.

При этом в объеме образцов не обнаружено пор или других дефектов, что свидетельствует о весьма однородной структуре всех исследованных образцов.

На рисунке 3 представлена микрофотография поперечного среза свободной пленки модифицированной композиции, а также микрофотографии, отражающие распределение элементов, присут-

Рисунок 2

Электронные микрофотографии поперечных срезов покрытий: (а) – исходного фторопласта-4МБ; (б) – фторопласт-4МБ (100 масс.ч.) + TiO_2 (1 масс.ч.)



ствующих в композиции, на данном участке образца. Число светлых точек на единице поверхности в поле микрофотографии пропорционально содержанию элемента на этом участке образца. Анализ характеристического вторичного излучения при сканировании позволяет убедиться в наличии добавок в смеси в ожидаемых концентрациях и равномерном характере их распределения по сканируемой поверхности. Анализ микрофотографий, полученных с поверхности пленок и покрытий, а также их поперечных срезов (анализ проводили по элементам: азот, бор, титан, хром, кислород), позволил установить, что причиной улучшенных механических характеристик модифицированных покрытий является равномерное распределение модифицирующих добавок по объему, приводящее к образованию более упорядоченной структуры, формированию гладкой поверхности покрытий и бездефектной границы раздела «металл-покрытие». Для получения дополнительных данных по характеру структурных изменений фторопластовых покрытий и позволяющих более полно раскрыть механизм их формирования, были проведены спектроскопические исследования в ИК-области.

Исследование структуры фторопластовых покрытий методом ИК-спектроскопии

Представляло интерес определить влияние добавок на структуру покрытий, и, в частности, выяснить, однотипна ли структура полимерной композиции в массе и поверхностных слоях. С этой целью провели исследования методами ИК-спектроскопии на просвет и МНПВО.

При исследовании структуры были проведены две серии опытов: с помощью ИК-Фурье спектрометра SpectrumOne фирмы Perkin-Elmer на при-

ставке UniversalATR, а также с помощью ИК Фурье спектрометра Eq. 55S фирмы BRUKER с применением приставки “на отражение – поглощение ReflectionAbsorption” для повышения чувствительности приборов.

В первой и второй серии испытывали следующую группу образцов: №1 - исходный фторопласт 4-МБ, №2 – Фторопласт-4МБ + TiO_2 , №3 - Фторопласт-4МБ + BN, №4- фторопласт-4МБ + MoS_2 . Содержание модификатора в композиции варьировали от 0,05 масс.ч. до 10 масс.ч.

В характерных спектрах образцов на просвет (рисунок 4) наблюдаются неинтенсивные полосы поглощения, которые обычно относят к колебаниям в аморфной фазе, дефектам, обертонам и комбинационным полосам. Эти частоты и их отнесения приведены в таблице 1.

Из сравнения представленных спектров исследуемых образцов видно, что в спектрах образцов с введенными добавками меняется соотношение полос: 1448 и 1415 см^{-1} , 1879 и 1854 см^{-1} : в первом случае наблюдается увеличение интенсивности полосы 1415 см^{-1} , во втором - уменьшение 1854 см^{-1} . Расчет относительных интенсивностей первой пары полос (таблица 2) показал, что они увеличиваются для обеих полос, но для полосы 1415 см^{-1} несколько больше. Для образца №2 эта величина несколько выше, чем для образца №3.

Расчет относительных интенсивностей первой пары полос (таблица 2) для спектров представленных на рисунке 5 показал, что они увеличиваются для обеих полос, но для полосы 1415 см^{-1} несколько больше. Для образца №2 эта величина несколько выше, чем для образца №3.

Рисунок 3

(а) – электронная микрофотография поперечного среза образца свободной пленки модифицированной композиции; (б) – (е) - снимки вторичного рентгеновского излучения элементов композиции: (б) – углерода, (в) – бора, (г) – фтора; (д) – титана, (е) – хрома

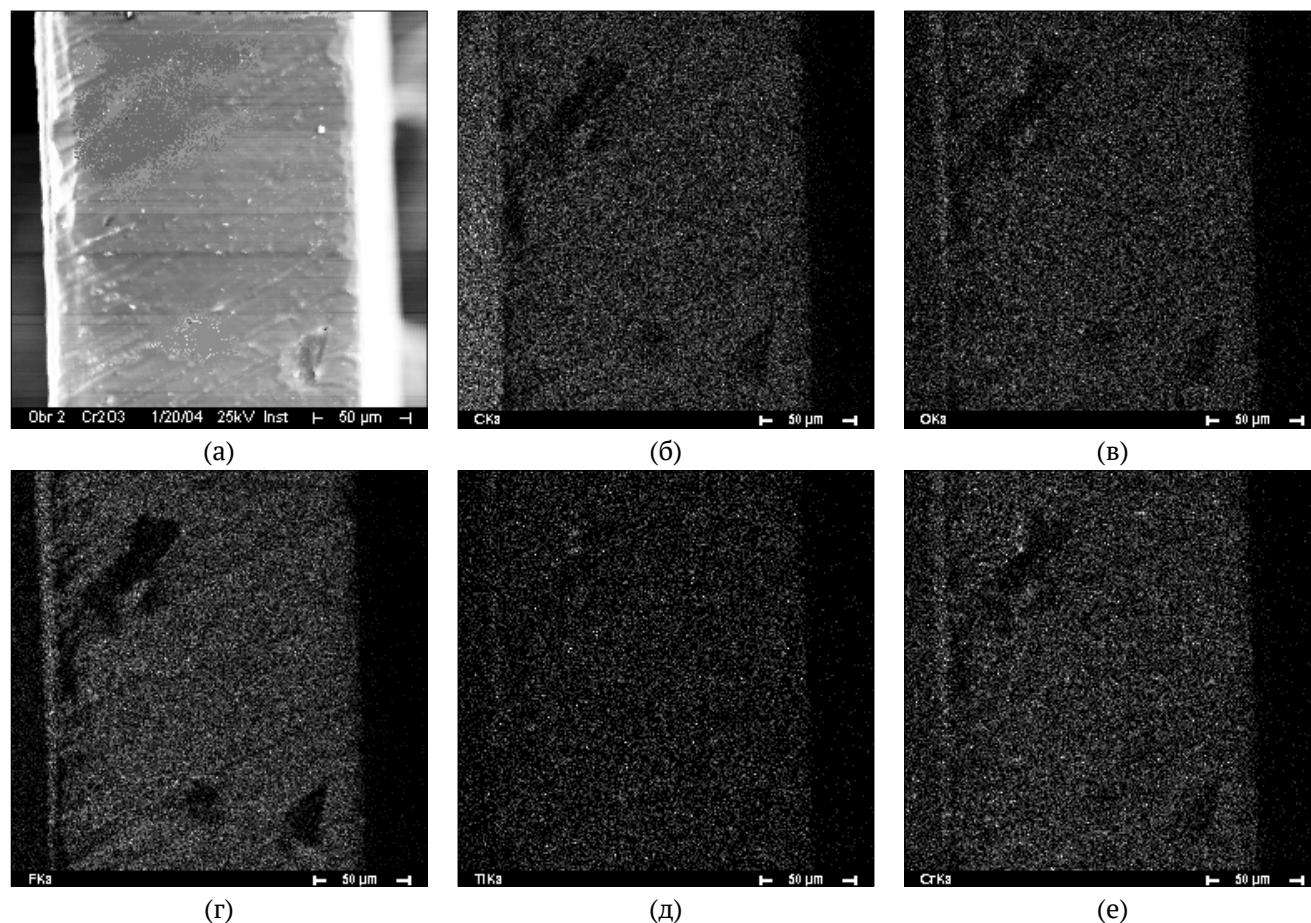


Таблица 1

Частоты и отнесения полос ИК-спектров

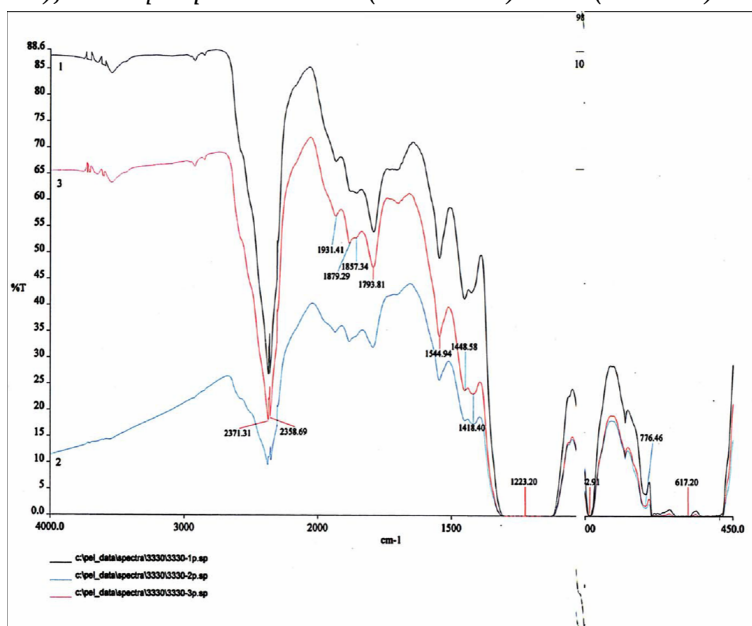
Частота, см ⁻¹	Колебание	Отнесение
1	2	3
2390	1242+1150	ν (CC); γ_w (CF ₂) + ν (CF ₂); δ (CF ₂)
2360	1210+1150	ν (CF ₂); N (CC) + ν (CF ₂); Δ (CF ₂)
1879	1242+638	ν (CC); Γ_w (CF ₂) + γ_w (CF ₂)
1857	1210+638	ν (CF ₂); N (CC) + γ_w (CF ₂)
1792	1150+638	ν (CF ₂); γ (CF ₂) + γ_w (CF ₂)
1545	1242+291	ν (CC); γ_w (CF ₂) + γ_t (CF ₂)
1450	1242+203	ν (CC); γ_w (CF ₂) + γ_t (CF ₂)
1415	1210+203	ν (CF ₂); ν (CC) + γ_t (CF ₂)
850		Колебание аморфной фазы
778		Колебание аморфной фазы

Примечания. где ν - валентные колебания, γ_w - веерные колебания, γ_t - крутильные колебания δ - деформационные колебания

Эти различия, проявившиеся и во второй серии опытов, на наш взгляд, свидетельствуют о конформационных разупорядоченностях цепей полилитетрафторэтилена при внешних воздействиях (температурный фактор), а также при введении различных наполнителей.

Рисунок 4

ИК-спектры, полученные методом на просвет: №1 – исходный фторопласт 4-МБ; №2 – фторопласт-4МБ (100 масс.ч.)+TiO₂(1масс.ч.); №3 – фторопласт-4МБ (100 масс.ч.) +mBN(1 масс.ч.)



По-видимому, введение добавок приводит к увеличению содержания аморфной фазы, т.е. уменьшению степени упорядоченности. Это согласуется с результатами исследований, описанными в диссертации Макаровой В.С.: были выявлены закономерности изменения соотношения аморфной и кристаллической фаз фторопласта-4МБ и покрытий на его основе в зависимости от температуры и продолжительности нагрева. Изучение структуры фторопласта-4МБ и покрытий на его основе осуществлялось с помощью рентгенодифракционного метода.

Хотя использованный нами способ структурной модификации с целью направленного изменения физических свойств полимеров введения в полимер малых количеств (не больше нескольких %) веществ, влияющих на формирование надмолекулярной структуры модифицируемого полимера, уже имеет практическое значение (такие композиции защищены патентом RU №2256681 от 20.07.2005г. - авторы Губанова М.И., Ананьев В.В., Семенов Г.В., Сергиенко Т.Е., его механизм пока еще изучен мало. Аналогичный эффект «легирую-

щих добавок» в расплавах термопластов был описан в работах Модеста Сергеевича Акутина с сотрудниками (Акутин и др., 1977, 1987).

Таким образом, можно предположить что полученные нами результаты сопоставимы с существующими представлениями о процессах формирования структуры полимерных композиционных материалов.

Заключение

По результатам проведенных исследований определены закономерности влияния специфики структурообразования при формировании и эксплуатации покрытий, позволяющие разработать оптимальные условия получения покрытий с высокими адгезионными свойствами к поверхности металлической формирующей тары и антиадгезионными свойствами к пищевой продукции. Эта задача решалась с применением современных методов структурного анализа.

Таблица 2

Относительная интенсивность полос

№№ образца	D_{780}/D_{2365}	D_{1449}/D_{2365}	D_{1415}/D_{2365}	D_{1415}/D_{1449}
1.	1,63	0,295	0,268	0,91
2.	1,98	0,399	0,427	1,08
3.	1,76	0,393	0,413	1,05

Изучены структурные превращения на молекулярном уровне на различных стадиях формирования покрытий методами электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии.

Проведенный комплекс исследований позволил определить влияние модифицирующих добавок на структурные превращения фторопластовых композиций для создания антиадгезионных покрытий нового поколения.

В будущем планируется продолжить исследования по данной тематике, в частности по оптимизации температурно-временного режима формирования адгезионных свойств покрытий к поверхности металла.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении научных исследований Институту физической химии РАН имени А.Н. Фрумкина.

Литература

- Бабин, А. Н., & Гусева, М. А. (2016). Использование реологического метода для исследования особенностей растворимости компонентов в полимерном связующем. *Труды ВИАМ*, 6(42), 05. 10.18577/2307-6046-2016-0-6-5-5
- Белый, В. А., Свириденко, А. И., Петрокович М. И., & Савкин, В. Г. (1972). *Трение полимеров*. Наука.
- Беспалов, А. С., Бузник, В. М., Гращенков, Д. В., Никитин, Л. Н., Иванов, В. К., Лебедь, В. О., & Чашин, И. С. (2016). Гидрофобизация пористых керамических материалов с применением диоксида углерода. *Неорганические материалы*, 52(4), 431-437.
- Джейл, Т. Х. (1968). *Полимерные монокристаллы*. Химия.
- Кабат, О. С., Харченко, Б. Г., Деркач, А. Д., Артемчук, В. В., & Бабенко, В. Г. (2019). Полимерные композиционные материалы на основе фторопласта и метод их получения. *Вопросы химии и химической технологии*, 3, 116-122. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-116-122>
- Каблов, Е. Н. (2016). Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций. *Крылья Родины*, 5, 8-18.
- Каблов, Е. Н. (2016). Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России. *Интеллект & Технологии*, 14, 41-46.
- Каблов, Е. Н., Чурсова, Л. В., Бабин, А. Н., Мухаметов, Р. Р., & Панина, Н. Н. (2016). Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов. *Полимерные Материалы и Технологии*, 2(2), 37-42.
- Коршак, В. В. (1969). *Термостойкие полимеры*. Наука.
- Макарова, В. С. (1998). *Защита деталей оборудования хлебопекарного и кондитерского производства антиадгезионными покрытиями на основе фторопласта – 4МБ* [Автореф. дис. канд. техн. наук]. Московский государственный университет пищевых производств.
- Мухаметов, Р. Р., Петрова, А. П., & Пономаренко, С. А. (2018). Антиадгезионные покрытия и их свойства. *Труды ВИАМ*, 12(72), <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-12-88-96>
- Нефедов, Н. И., Хасков, М. А., Петрова, А. П., Бузник, В. М. (2017). Исследование термических свойств фторпарафинов и гидрофобных покрытий на их основе. *Труды ВИАМ*, 2(50), 11.
- Кулезнева, В.Н., & Гусева, В. К. (Ред.). (1995). *Основы технологии переработки пластмасс*. Химия.
- Симонов-Емельянов, И. Д. (2005). Принципы создания и переработки полимерных композиционных материалов дисперсной структуры. *Пластические Массы*, 1, 11-16.
- Слонимский, Г. Л. и др. (1967). *Высокомолекулярные соединения*. Наука.
- Соголова, Т. И. (1970). *Успехи физики и химии полимеров*. Химия.
- Anan'ev, V. V., Gubanova, M. I., Semenov, G. V. (2008). Methodology of development and estimation of quality of heat-resistant antiadhesive coatings on the basis of fusible fluoroplastics for food industry. *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 109(2), 1072-1075.
- Bernede, J. C. (1992). Materials for ciasable optical disks. *Materials Chemistry and Physics*, 32(2), 189-195.
- Deposition of powder paint materials (1998). *Powder Coatings (a supplement from PPCJ a Product Finishing)*. Science.
- Wall, L. A. (1972). *Fluoropolymers*, Polymer Chemistry. John Wiley and Sons. Inc.
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. (1970). Interscience Publishers.
- Harris, S. (1995). Advance in development of powder paints. *Polymer Paint Colour Journal*, 185(4367), 16-17.
- Judin, V. P. S. (1992). Resent advances in TiO₂ – based speciality pigments. *Polymer Paint Colour Journal*, 182(4312), 88-91.
- Kabat, O., Sytar, V., & Sukhyy, K. (2018). Antifrictional polymer composites based on aromatic polyamide and carbon black. *Chemistry & Chemical Technology*,

- 12(3), 326-330. <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.326>
- Thometzec, P. (1997). Powder coatings: Interplay between inorganic pigments and film-forming compounds. *European Coating Journal*, 3, 369-378.
- Vincentz Verlag Curt, R. (1999). The future of powder paints. *Polymers Paint Colour Journal*, 189(4420), 38-40.
- Wang, H., Barrett, M., Duane, B., Gu, J., & Zenhausem F. (2018). Materials and processing of polymer-based electrochromic devices. *Materials Science and Engineering*, B(228), 167-174.

Development of Anti-Adhesive Fluoroplastic Coatings for Food Technologies

Marina I. Gubanova, Irina A. Kirsh, Olga A. Bannikova, Olga V. Beznaeva

Moscow State University of Food Production

Correspondence concerning this article should be addressed to Marina I. Gubanova, SensoriLab JSC, ap. № 1474, bld. 1, 42, Bolshoy Blv, Ter. Skolkovo Innovation Center, Moscow, 121205, Russian Federation. E-mail: m_guban@rambler.ru

The article deals with the actual issue of creating modified polymer compositions based on powdered fluoroplast for anti-adhesive heat-resistant coatings. Currently, the complexity of creating food-grade separation coatings is due to the limited choice of polymer materials suitable for coatings that contact with food, which have high temperature resistance, as well as low surface energy, responsible for the level of adhesive interaction with food media. Scanning electron microscopy and IR spectroscopy methods were used to study the complex of structural characteristics. Investigated as cross-sections and surface coatings, which allowed us to establish that the reason for the improved mechanical characteristics of the modified coating is uniformly distributed over the volume, leading to homogenization of the structure, forming a smooth surface coatings and defect-free interface “metal-coating”. It is shown that the introduction of small amounts of some modifying additives from 0.05 to 1-2 wt. parts per 100 parts of fluoroplast-4MB can significantly improve the strength and adhesion characteristics of coatings.

Keywords: anti-adhesive coatings, fluoroplastics, modification, polymer compositions

Acknowledgements

Authors are grateful for the assistance in conducting research Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences (IPCE RAS).

References

- Anan'ev, V. V., Gubanova, M. I., Semenov, G. V. (2008). Methodology of development and estimation of quality of heat-resistant antiadhesive coatings on the basis of fusible fluoroplastics for food industry. *Journal of Applied Polymer Science*, JUL 15, 109(2), 1072-1075.
- Bernede, J. C. (1992). Materials for ciasable optical disks. *Materials Chemistry and Physics*, 32(2), 189-195.
- Deposition of powder paint materials (1998). *Powder Coatings (a supplement from PPCJ a Product Tin ishing)*. January.
- Edited by L. A. Wall (1972). *Fluoropolymers, Polymer Chemistry*. Section National Bureau of Standards, A Division of John Wiley and Sons. Inc., New York – London – Sydney – Toronto, 232.
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (1970). New York – London, 13.
- Harris, S. (1995). Advance in development of powder paints. *Polymer Paint Colour Journal*, 185(4367), 16-17.
- Judin, V. P. S. (1992). Resent advances in TiO₂ – based speciality pigments. *Polymer Paint Colour Journal*, 182(4312), 88-91.
- Kabat, O., Sytar, V., Sukhyi, K. (2018). Antifrictional polymer composites based on aromatic polyamide and carbon black. *Chemistry & Chemical Technology*, 12, 326-330.
- Thometzec, P. (1997). Powder coatings: interplay between inorganic pigments and film-forming compounds. *European Coating Journal*, 3, 369-378.
- Vincentz Verlag Curt, R. (1999). The future of powder paints. *Polymers Paint Colour Journal*, 189(4420), 38-40.
- Wang, H., Barrett, M., Duane, B., Gu, J., Zenhausem F. (2018). Materials and processing of polymer-based electrochromic devices. *Materials Science and Engineering, B*(228), 167-174.
- Babin, A. N., & Guseva, M. A. (2016). Ispolzovanie realogicheskogo metoda dlya issledovaniya osobennostey rastvorimosti komponentov v polimernom svyazuyuschem. [Using the rheological method to study the features of

- solubility of components in a polymer binder]. Proceedings of VIAM, 6(42), 05. <http://www.viam-works.ru> (accessed: 25.10.2018) doi: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-5-5
- Bely, V. A., Sviridenok, A. I., Petrovich M. I., Savkin, V. G. (1972). *Trenie polimerov [Friction of polymers]*. Nauka.
- Bespalov, A. S., Buznik, V. M., Grashchenkov, D. V., and others (2016). Hydrophobization of porous ceramic materials using carbon dioxide. *Neorganicheskie materialy [Inorganic material]*, 52(4), 431-437.
- Jale, T. H. (1968). *Polimernye monokristally [Polymer single crystals]*. Chemistry.
- Kabat, O. S., Kharchenko, B. G., Derkach, A.D., Artemchuk, V. V., & Babenko, V. G. (2019). Polymer composite materials based on fluoroplast and method of their production. *Voprosy himii i himicheskoy tekhnologii [Questions of Chemistry and Chemical Technology]*, 3, 116-122. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-116-122>
- Kablov, E. N. (2016). What to make the future out of? New generation materials, technologies for their creation and processing are the basis of innovation. *Kryl'ya Rodiny [Wings Of The Motherland]*, 5, 8-18.
- Kablov, E. N. (2016). New-generation materials are the Foundation of innovation, technological leadership, and national security in Russia. *Intellekt & Tekhnologii [Intelligence & Technology]*, 14, 41-46.
- Kablov, E. N., Chursova, L. V., Babin, A. N., Mukhametov, R. R., Panina, N. N. (2016). Development of FSUE "VIAM" in the field of molten binders for polymer composite materials. *Polimernye Materialy i Tekhnologii [Polymer Materials and Technologies]*, 2(2), 37-42.
- Korshak, V. V. (1969). *Termostoykie polimery. [Heat-resistant polymers]*. Nauka.
- Makarova, V.S. (1998). *Zaschita detaley oborudovaniya hlebopekarnogo i konditerskogo proizvodstva antiadgezionnymi pokrytiyami na osnove fluoroplasta - 4 mb.* [Protection of equipment parts of bakery and confectionery production with anti-adhesive coatings based on fluoroplast-4MB [author's abstract of the Cand. tech. science, MGUPP]. Moscow, Russia.
- Mukhametov, R. R., Petrova, A. P., & Ponomarenko, S. A. (2018). Anti-adhesive coatings and their properties. *Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 12(72), 10. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-12-88-96>
- Nefedov, N. I., Haskov, M. A., Petrova, A. P., Buznik, V. M. (2017). Research of thermal properties of fluoro-paraffins and hydrophobic coatings based on them. *Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]*, 2(50), 11.
- Selezneva, V. N., & Gusev, V. K. (Ed.). (1995). *Osnovy tekhnologii pererabotki plastmass [Fundamentals of plastics processing technology]*. Chemistry.
- Simonov-Yemelyanov, I. D. (2005). Principles of creation and processing of polymer composite materials of dispersed structure. *Plasticheskie Massy [Plastic Masses]*, 1, 11-16.
- Slonimsky, G. L. and others (1967). *Vysokomolekulyarnye soedineniya, [High-molecular compounds]*. Nauka.
- Sokolova, T. I. (1970). *Uspehi fiziki i himii polimerov [Advances in polymer physics and chemistry]*. Chemistry.