

**ОБЩИЕ ВОПРОСЫ
ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ**

УДК 544.77.051

**КРЕМНИЙ-ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ ОЛИГОМЕРЫ С КОНЦЕВЫМИ
ГРУППАМИ, СПОСОБНЫМИ К ДАЛЬНЕЙШЕЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

© 2019 г. И. П. Ким^а, *, В. М. Мартыненко^а, А. В. Черняк^а, А. Ф. Шестаков^а, В. А. Бендерский^а

^аИнститут проблем химической физики Российской Академии Наук
Россия 142432, Московская обл., Черноголовка, просп. академика Семенова 1

*E-mail: ipkim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 29.10.2018 г.

После доработки 30.10.2018 г.

Принята к публикации 30.10.2018 г.

Установлено, что при радикальной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в жидких алкоксисиланах (диметилдиметокси-, триметокси-, метилтриметокси- и тетраметоксисилане) образуются кремний-фторорганические олигомеры с общей формулой $R(C_2F_4)_nH$, где RH – молекула алкоксисилана, способная к дальнейшей поликонденсации. Состав концевых групп и молекулярно-массовое распределение олигомеров определены из масс-спектров, спектров ЯМР и дифференциальных термогравиметрических кривых. С ростом концентрации ТФЭ в растворах рост длины цепи сопровождается переходом от гомогенного к коллоидному раствору и затем гелю олигомеров. При максимальных концентрациях ТФЭ длина цепи n в коллоидных растворах достигает 10–12. В состав коллоидных частиц входят олигомеры и молекулы растворителя, число которых в расчете на одно мономерное звено минимально в геле и равно 4–6. На основе полученных олигомеров становится принципиально возможным создать покрытия с одновременно высокой гидрофобностью и прочной связью с защищаемой поверхностью.

Ключевые слова: кремний-фторорганические олигомеры, радикальная полимеризация, длина цепи, концевые группы, масс-спектры, спектры ЯМР

DOI: 10.1134/S0023119319020074

Амфифильные олигомеры с общей формулой $X(C_2F_4)_nR$, $X = H, F, Cl$, в состав которых входит гидрофобная перфторалкильная цепь ($n \geq 4$) и гидрофильная концевая группа R , считаются наиболее перспективными веществами для создания гидрофобных антиобледенительных и самоочищающихся покрытий [1–5]. Гидрофобная цепь обеспечивает удаление капель переохлажденной воды, а концевая группа – прочную связь покрытия с защищаемой поверхностью.

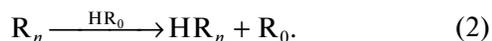
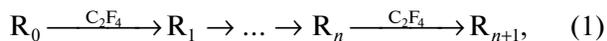
В работах [6–8] разработан метод радикальной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в растворах, позволивший получить олигомеры с регулируемой в широких пределах длиной цепи (от 4 до 20) и различными концевыми группами (в том числе карбонилсодержащими и карбоксильными). Слои этих олигомеров, имеющих форму жестких стержней, переходят в ультрагидрофобное состояние с наноразмерной шероховатостью, благодаря образованию надмолекулярного каркаса, создаваемого водородными связями концевых групп. Однако, по своим адгезионным характеристикам, покрытия на основе этих олигомеров заметно уступают покрытиям на основе кремнийорганических соединений. Недостатком известных к настоящему времени фторалкилсиланов ФАС-15, ФАС-17 и ФАС-19 [9–11] (в сокращенном названии указывается число атомов

фтора в молекуле) является заметная потеря ультрагидрофобности при длительном пребывании в условиях высокой влажности [12] из-за проникновения молекул воды в объем пористых слоев этих соединений с короткой фторалкильной цепью. Этот нежелательный эффект уменьшается с ростом длины фторалкильной цепи [13], так что получение соединений типа ФАС с более длинной цепью весьма актуально.

В настоящей работе, продолжающей цикл работ [6–8], ФАС получены не химическим синтезом в виде индивидуальных соединений как в [9–13], а в виде олигомеров с управляемым молекулярно-массовым распределением (ММР) методом радикальной полимеризации, и найдены условия, в которых длина цепи достигает 10–12 (вместо 4 в ФАС-19). В отличие от описанных ранее перфторированных олигомеров кремний-фторорганические олигомеры можно подвергнуть поликонденсации с образованием силиконового каркаса $-Si-O-Si-$ с присоединенными к нему параллельно ориентированными FA_n -цепями, обеспечивающими гидрофобность поверхности [13].

Длина цепи олигомеров, образующихся при радикальной полимеризации в жидких растворах, увеличивается с ростом концентрации ТФЭ и определяется отношением констант скорости ро-

ста (присоединения ТФЭ к растущему макро-радикалу R_n) и передачи цепи (переноса атома водорода от молекулы растворителя HR_0 к макро-радикалу с регенерацией первичного радикала R_0 , инициирующего рост цепи) [14, 15]



В органических растворителях, содержащих СН-связи со свободными энергиями разрыва 95–100 Ккал/моль, константа скорости реакции (2), свободная энергия которой лежит в интервале ± 2.5 Ккал/моль, на несколько порядков меньше, чем диффузионно-ограниченной сильно экзотермической реакции (1). Отношение этих констант обеспечивает образование олигомеров с длиной цепи $\sim 10^2$ в растворах ТФЭ с концентрацией ~ 1 моль/л [7, 15]. Образование олигомеров с длиной цепи такого порядка наблюдалось в растворах ТФЭ в ацетоне, метилэтилкетоне, этилацетате, тетрагидрофуране, окиси пропилена и других кислород содержащих растворителях [16, 17]. Передача цепи, обусловленная переносом атома хлора, определяет длину олигомеров в растворах ТФЭ в тетрахлорметане и фреонах [18]. В растворах с более высокой концентрацией ТФЭ, рост длины цепи становится сублинейным из-за подавления диффузионно-ограниченной реакции (1) при переходе от гомогенного к коллоидному раствору образующихся олигомеров [6, 19]. При образовании геля длина цепи стремится к постоянному значению из-за уменьшения скорости роста цепи, вызванного увеличением вязкости. Поскольку полимеризация сопровождается образованием коллоидного раствора, традиционные методы определения ММР, в частности гель-проникающая хроматография и вискозиметрия, применимы только в гомогенных растворах коротких олигомеров ($n \leq 5$). Для определения ММР более длинных олигомеров применялись методы дифференциальных термогравиметрических (ДТГ) кривых и масс-спектрометрии.

Метод определения ММР по измеренным кривым ДТГ и рассчитанным температурам кипения олигомеров развит в работах [17, 20–22]. Поскольку температуры кипения олигомеров возрастают с ростом длины цепи, ДТГ кривые продуктов полимеризации однозначно связаны с ММР в области длин цепей, при которых скорость деструкции остается меньше скорости испарения. Для фторалкильных олигомеров деструкция происходит выше 500°C, при которой испаряются олигомеры с длиной цепи $n \geq 20$ –25. Температуры кипения олигомеров рассчитываются по аддитивной схеме, как сумма инкрементов функциональных групп, входящих в их состав [20–22]. Для ФАС корреляционные соотношения для расчета температур кипения при нормальном давлении ниже 700 К имеют вид [20]

$$T_b = -94.84 + 1.5577 \cdot T_{bc} - 0.000771 \cdot T_{bc}^2, \quad (3)$$

$$T_{bc} = 198.2 + \sum_s \Delta T_s,$$

где T_{bc} – аддитивная расчетная температура, T_b – ее исправленное значение, найденное методами корреляционного анализа для массива измеренных значений T_b , содержащего более 6000 органических соединений, ΔT_s – инкременты функциональных групп, равные 8.3 для Si, 20.4 для CF_2 , 22.9 для CH_2 , 23.6 для CH_3 , 49.2 для Cl и 46.8 для OCH_3 . Кривые ДТГ продуктов полимеризации $F(T)$ представляются суперпозицией кривых испарения индивидуальных олигомеров $f_n(T - T_{bn})$ с коэффициентами ρ_n , определяющими ММР

$$F(T) = \sum_n \rho_n f_n(T - T_{bn}), \quad (4)$$

где T_{bn} – температура кипения олигомера с длиной цепи n , $f_n(T - T_{bn})$ – зависящая от температуры скорость испарения олигомера с длиной цепи n в условиях свободной конвекции, найденная в [23]. Максимум этой функции расположен на 10–15 К ниже температуры кипения, а полуширина (20–25 К) превышает разность значений T_{bn} при $\Delta n = 1$, так что совокупность пиков испарения индивидуальных олигомеров в (4) образует бесструктурную полосу. Для расчета ММР использовалась компьютерная программа, написанная в кодах MATLAB, в которой совокупность коэффициентов ρ_n определяется из условий наилучшего совпадения измеренной ДТГ кривой с рассчитанной по (4).

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Использованы растворители: (I) диметилдимертоксисилан $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ фирмы Acros Organics чистотой 95%, (II) триметоксисилан $HSi(OCH_3)_3$ фирмы Sigma-Aldrich чистотой 97%, (III) метилтриметоксисилан $CH_3Si(OCH_3)_3$ и (IV) тетраметоксисилан $Si(OCH_3)_4$ – оба фирмы Acros Organics чистотой 97% и 99% соответственно. Газообразный ТФЭ очищался от ингибитора в колонке с активированным углем. Растворитель освобождался от газообразного кислорода многократной откачкой при замораживании. Затем в ампулу с твердым охлажденным растворителем конденсировалось требуемое количество ТФЭ. Для радиационно-химического инициирования гамма-квантами ^{60}Co использовалась установка “Гамма-100”. Облучение реакционной смеси производилось при комнатной температуре и давлении от 1 до 5 атм. Полная конверсия ТФЭ происходит при интегральной дозе облучения 15 кГр. Экспериментальные данные исследования олигомеров приведены для радиационно-иницированных образцов. При химическом иницииро-

вании в растворитель перед дегазацией вносилось требуемое количество (от 0.01 до 0.1 моль/л) твердого инициатора (АИБН, ПБ), и полимеризация проводилась при 70, 90°C в течение 6–8 ч. Суммарный выход продуктов полимеризации определялся из отношения массы твердых и жидких продуктов (за вычетом массы не вошедшего в реакцию газообразного ТФЭ) к массе реагентов.

Термогравиметрические измерения проведены на дериватографе “Q-1500D” в стандартных корундовых открытых тиглях. Скорость нагрева 5°C/мин, масса навесок 50–100 мг, эталон – Al₂O₃. Образцы готовили удалением растворителя из облуженных растворов вакуумной отгонкой при комнатной температуре.

Гель-проникающие хроматограммы (ГПХ) измерены на хроматографе Waters GPCV-2000. На входе в колонку была установлена мембрана с размером пор ~1 мкм, так что ГПХ воспроизводят молекулярно-массовое распределение только золь-фракции.

Концевые группы и длина цепи олигомеров идентифицированы по масс-спектрам в области массовых чисел от 10 до 2000 на жидкостном хромато-масс-спектрометре LCMS-2020 фирмы Shimadzu (Japan) с ионизацией электроспрея (ESI) и квадрупольным анализатором масс (FWHM) с разрешением по массовому числу 0.6. В качестве подвижной фазы использовали метанол.

Спектры ЯМР на ядрах ¹H и ¹⁹F регистрировались спектрометром высокого разрешения AVANCE III 500 MHz, фирмы “Bruker” с рабочими частотами 500, 471 МГц соответственно при 22°C. Калибровку шкалы химических сдвигов осуществляли по сигналу тетраметилсилана (ТМС), как внешнего стандарта (использовали капилляр с смесью DMSO-d₆ – ТМС). Расшифровку сигналов проводили с использованием стандартных гомо- и гетероядерных корреляций COSY ¹⁹F–¹⁹F, HETCOR ¹⁹F–¹H.

Образование коллоидных частиц наблюдалось методом оптической регистрации кинетических седиментационных кривых [6] с помощью анализатора Horiba-500 при центробежном ускорении ~500g (3000 об./мин). Объемная доля коллоидных частиц найдена из отношения объема осадка после центрифугирования к начальному объему. Молярное отношение олигомер/растворитель в коллоидных частицах и гелях определялось взвешиванием осадков до и после отгонки растворителя.

Для молекулярного моделирования использован новый полуэмпирический метод расчета электронной структуры [24], который обеспечивает хорошую точность межмолекулярных потенциалов и является многообещающим для изучения крупных молекулярных систем. В отличие от традиционных полуэмпирических моделей, этот метод сопоставим по точности с теорией функцио-

нала плотности с учетом поправок на дисперсионное взаимодействие при значительно меньших (на ~3 порядка) вычислительных затратах [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

При радиационно-химическом иницировании полимеризации ТФЭ в растворах алкоксисиланов

при начальных концентрациях ТФЭ $C_0 < C_0^*$, где C_0^* составляет ~1.04, 1.7, 0.67, и 0.8 моль/л, образуются гомогенные растворы олигомеров в I–IV соответственно. Коллоидные растворы образуются в интервале концентраций $C_0^* < C_0 < C_0^{**}$, где $C_0^{**} = 1.87, 5.9,$

1.75, 2.5 для I–IV. При $C_0 > C_0^{**}$ коллоидный раствор переходит в гель. По данным ГПХ, воспроизводящим ММР в гомогенных растворах, в максимуме ММР длина цепи при $C_0 \approx C_0^*$ составляет 2–4.

Как следует из табл. 1, в которой приведены рассчитанные по формуле (3) температуры кипения олигомеров I–IV с различной длиной цепи, испарение олигомеров, образующихся в гомогенных растворах, происходит при температурах 200–250°C (температуры пиков испарения на 15–20°C ниже температур кипения [22]). ДТГ кривые

при $C_0 < C_0^*$ содержат широкие полосы, относящиеся к испарению олигомеров с длиной цепи $n > 3$. ММР, рассчитанное из этих кривых, согла-

суется с данными ГПХ. При $C_0 > C_0^*$ ДТГ кривые смещаются в сторону более высоких температур и содержат неразрешенные полосы, относящиеся к испарению олигомеров при $T < T_1$; узкие пики деструкции в области $T_1 = 330–340^\circ\text{C}$, которым соответствуют пики на кривых тепловыделения; полосы испарения продуктов частичной деструкции при $T > T_1$; и заканчиваются пиками полной деструкции при $T_2 = 550 – 570^\circ\text{C}$ (рис. 1). Поскольку пики при T_1 не наблюдаются в изученных ранее фторалкильных олигомерах, их следует отнести к отщеплению метоксигрупп. Изменение формы ДТГ кривых с ростом начальной концентрации ТФЭ C_0 объясняется изменением доли испаряющихся и деструктирующих олигомеров. При низких концентрациях ТФЭ пик деструкции мал, означая, что образуются олигомеры, температура испарения которых меньше T_1 (в частно-

сти, золь-фракция при $C_0 < C_0^*$). В области $T \leq T_1$ испаряются олигомеры с длиной цепи $n \leq 7–8$ (табл. 1). Площадь пика при T_1 определяется потерей массы более длинных олигомеров с температурами кипения выше 350°C. Широкие полосы в интервале $T_1 < T < T_2$ обусловлены испарением продуктов деструкции, в том числе димеров, с температурами кипения, меньшими T_2 , которым соответствует удвоенная длина фторалкильной

Таблица 1. Рассчитанные температуры кипения фторалкильных олигомеров I–IV с длиной цепи n при нормальном давлении ($^{\circ}\text{C}$)*

Длина цепи, n	I (CH_3) ₂ Si(OCH ₃) ₂	II HSi(OCH ₃) ₃	III (CH_3)Si(OCH ₃) ₃	IV Si(OCH ₃) ₄
0	78.5(81.4**)	78.9 (81**)	101.7(103**)	124.1(121–122**)
1	118.8	119.1	140.5	161.4
2	156.4	156.8	176.8	196.2
3	191.6	191.9	210.4	228.4
4	224.1	224.4	241.5	258.1
5	254.2	254.4	270.1	285.2
6	281.6	281.8	296.1	309.7
7	306.5	306.7	319.5	331.6
8	328.8	328.9	340.3	351.0
9	348.5	348.7	358.6	367.9
10	365.7	365.8	374.3	382.2
11	380.3	380.4	387.5	393.9

* Инкременты Δ_k функциональных групп: Si – 8.3, CH_2 – 22.9, CH_3 – 23.6, CH_3O – 46.8, CF_2 – 20.4, C_2F_4 – 40.8. ** Экспериментальные значения температур кипения при нормальном давлении.

цепи, $n \leq 15$ –17. ММР, рассчитанные из кривых ДТГ и по данным табл. 1, имеет два максимума: низкомолекулярный $n_1 = 2$ –4 (близкий к наблюдаемому в гомогенных растворах) и $n_2 \approx 5$ –12 (рис. 2). В модели пространственно неоднородной радикальной полимеризации, предложенной в [19, 23], при бимодальном ММР низкомолекулярная часть ММР относится к гомогенному раствору, а высокомолекулярная к – коллоидному раствору и гелю.

В спектрах ЯМР ^{19}F золь-фракции олигомера триметоксисилана (II) ($C_0 = 1.7$ моль/л) наблюдается серия из дублетов в области химических сдвигов от -139.1 до -138.9 м. д., которые относятся к фрагментам $-\text{CF}_2$ -концевой группы HCF_2- , в олигомерах

состава $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ с $n > 1$. Дублет при -136.54 м. д. относится к концевой группе $\text{HCF}_2-\text{CF}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $n = 1$. Поскольку все олигомеры содержат только одну такую группу, отношение интенсивностей дублетов к общей интенсивности сигналов в спектре ^{19}F непосредственно определяет среднюю длину цепи $n = 2.6$. Аналогичный метод оценки средней длины фторалкильной цепи описан в работе [26]. Отнесение линий в спектре ^{19}F подтверждает спектр ^1H в условиях подавления спин-спинового взаимодействия с ядрами ^{19}F , в котором наблюдается серия из, как минимум, 7 линий. Из-за наложения сигналов концевых групп однозначно удастся определить интенсивность только олигомера $n = 1$ при 6.42 м. д. Все остальные линии не индиви-

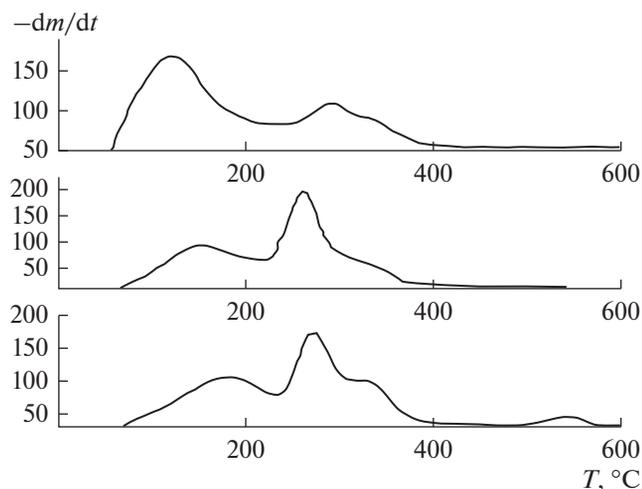


Рис. 1. ДТГ кривые олигомеров, образующихся при полимеризации ТФЭ в II (триметоксисилане). На панелях сверху вниз начальные концентрации ТФЭ 1.7, 2.5 и 5.9 моль/л соответственно.

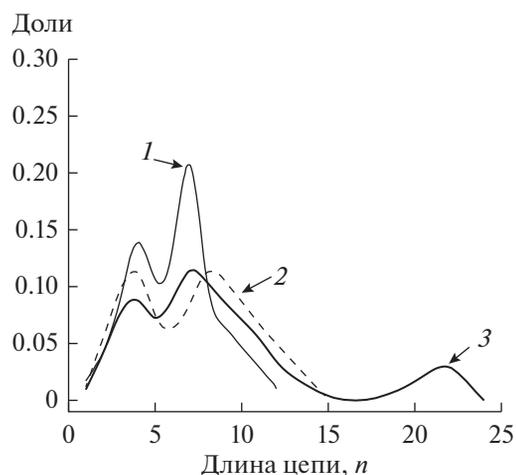


Рис. 2. ММР олигомеров, образующихся при полимеризации ТФЭ в III (метилтриметоксисилане) при концентрациях ТФЭ 0.67 (кривая 1), 1.04 (2) и 1.75 (3) моль/л.

дуальны. Отношение интенсивностей линий для групп HCF_2 в спектре ^1H составляет 1 : 1.6 : 0.3 : 0.9 : 0.2 : 0.5 : 0.5 (за 1 принята интенсивность $\text{HCF}_2\text{—CF}_2\text{—Si}(\text{OCH}_3)_3$). Для интерпретации линий в спектрах олигомеров $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ были измерены двумерные спектры COSY $^{19}\text{F—}^{19}\text{F}$ и HETCOR $^{19}\text{F—}^1\text{H}$. Параметры спектров ЯМР олигомеров II:

$n = 1$, ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 6.42 ($-\text{CHF}_2$, т.т., $J^2(\text{H—F}) = 54.0$, $J^3(\text{H—F}) = 6.0$), 4.3 ($-\text{OCH}_3$, с.)

$n = 1$, ЯМР ^{19}F (δ , м.д., J, Гц): -136.54 ($\alpha\text{—CHF}_2$, д., $J^2(\text{H—F}) = 54.0$), -131.79 ($\beta\text{—CF}_2$, м.)

$n \geq 2$, ЯМР ^1H (δ , м.д.): 6.89–7.04 ($-\text{CHF}_2$, м.), 4.0–4.3 ($-\text{OCH}_3$, с.)

$n \geq 2$, ЯМР ^{19}F (δ , м.д., J, Гц): -139.08 – -138.87 ($\alpha\text{—CHF}_2$, м.), -131.55 – -130.35 ($\beta\text{—CF}_2$, м.), -124.46 – -121.82 ($-\text{CF}_2$ — остальные, м.)

В спектрах ЯМР ^{19}F золь-фракции олигомера III ($C_0 = 0.48$ моль/л) наблюдается серия из дублетов в области химических сдвигов от -138 до -142 м. д., которые относятся к фрагментам концевой группы HCF_2 —. Как и для олигомера II из спектра ^{19}F была определена средняя длина цепи $\bar{n} = 2.2$. По отношению интенсивностей сигналов концевых групп HCF_2 — в спектре ^1H (с подавлением спин-спинового взаимодействия с ядрами ^{19}F) непосредственно определяем ММР и среднюю длину цепи $\bar{n} = 2.2$ (что хорошо согласуется с данными, полученными по ЯМР спектру ^{19}F). Полученное мольное отношение для олигомеров составило 1 : 0.73 : 0.39 : 0.21 : 0.10 : 0.08 для $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ соответственно. Измерения двумерных спектров COSY $^{19}\text{F—}^{19}\text{F}$ и HETCOR $^{19}\text{F—}^1\text{H}$ показало, что линия 6.62 м. д. относится к $n = 1$, а линия 6.89 м. д. — к $n = 2$. Следующие линии серии можно отнести к более длинным олигомерам: 6.97 ($n = 3$), 7.00 ($n = 4$), 7.01 ($n = 5$), 7.02 ($n = 6$). Таким образом, независимые измерения спектров ЯМР ядер ^1H и ^{19}F позволяют измерить ММР золь-фракции и определить параметры спектров ЯМР индивидуальных олигомеров III:

$n = 1$, ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 6.62 ($-\text{CHF}_2$, т.т., $J^2(\text{H—F}) = 52.9$, $J^3(\text{H—F}) = 5.2$), 4.62 ($-\text{CH}_2$ —, т.т., $J^3(\text{H—F}) = 12.7$, $J^4(\text{H—F}) = 1.5$), 4.07 ($-\text{OCH}_3$, с.)

$n = 1$, ЯМР ^{19}F (δ , м.д., J, Гц): -141.50 ($\alpha\text{—CHF}_2$, д.т., $J^2(\text{H—F}) = 52.9$, $J^3(\text{F—F}) = 4.6$), -128.66 ($\beta\text{—CF}_2$ —, т. $J^3(\text{F—F}) = 4.6$)

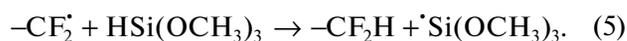
$n = 2$, ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 6.89 ($-\text{CHF}_2$, м.), 4.76 ($-\text{CH}_2$ —, м.), 4.07 ($-\text{OCH}_3$, с.)

$n = 2$, ЯМР ^{19}F (δ , м.д., J, Гц): -138.98 ($\alpha\text{—CHF}_2$, м.), -131.41 ($\beta\text{—CF}_2$ —, м.), -126.21 ($\gamma\text{—CF}_2$ —, м.), -122.51 ($\delta\text{—CF}_2$ —, м.)

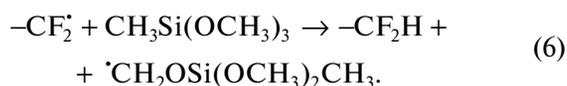
$n = 3\text{—}6$, ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 6.97–7.02 ($-\text{CHF}_2$, м.), 4.77–4.78 ($-\text{CH}_2$ —, м.), 4.07–4.10 ($-\text{OCH}_3$, с.)

$n = 3\text{—}6$, ЯМР ^{19}F (δ , м.д., J, Гц): -138.87 – -138.77 ($\alpha\text{—CHF}_2$, м.), -130.57 – -130.14 ($\beta\text{—CF}_2$ —, м.), -124.27 – -122.65 ($\gamma\text{—CF}_2$ —, м.), -122.50 – -122.11 ($\delta\text{—CF}_2$ —, м.)

В II идентификация концевой группы не вызывает сомнений, поскольку энергия разрыва связи Si—H на ~ 15 Ккал/моль меньше, чем связей CH в метоксильных группах и реакция передачи цепи связана с переносом атома водорода фрагмента SiH



По квантово-химическим данным, полученным методом CCSD(T) в базисе $6G(311^+, d^{**})$, энтальпии разрыва связи CH в метильной и метоксильной группах при 298 К составляют 98.7 и 93.8 Ккал/моль соответственно. Значения энтальпий позволяют предположить, что в реакции передачи цепи скорее происходит разрыв связи CH в метоксильной, чем в метильной группе, т.е. образуется олигомер с концевой группой $-\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$, а не $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Это предположение подтверждает группа мультиплетов в области 4.6–4.8 м.д. Суммарная интенсивность мультиплетов в 2 раза выше, чем линий CHF_2 в области 6 м. д. При подавлении спин-спинового взаимодействия с ядрами ^{19}F мультиплеты превращаются в синглеты. Исходя из значений химических сдвигов, интенсивности и мультиплетности этих линий до и после подавления взаимодействия $^{19}\text{F—}^1\text{H}$, эти линии относятся к протонам группы $-\text{CH}_2\text{OSi—}$, что подтверждает указанную выше структуру концевой группы



Масс-спектры анионов, образующихся при диссоциативной ионизации фторалкильных олигомеров [7, 17], содержат линии, плотно заполняющие измеряемый диапазон массовых чисел вплоть до массового числа наиболее длинного олигомера. Наиболее интенсивные линии образуют арифметические прогрессии $a + 100n$, в которой массовые числа соседних линий отличаются на массовое число ТФЭ, равное 100 (рис. 3, 4). Появление таких прогрессий означает, что рост цепи действительно обусловлен присоединением к растущему радикалу молекулы ТФЭ, в согласие со стехиометрическим уравнением (1). Начальный член прогрессии a и интервал значений n позволяют идентифицировать состав концевых групп и определить по относительным интенсивностям линий в прогрессии ММР олигомеров. Отнесение наиболее интенсивных линий и интервал значений n в наблюдаемых прогрессиях приведены в табл. 2. Помимо прогрессий анионов, в табл. 2 включены наблюдаемые прогрессии димеров, с относительной интенсивностью, большей 0.2 от наиболее интенсивной полосы олигомеров. Образование димеров в ионизаци-

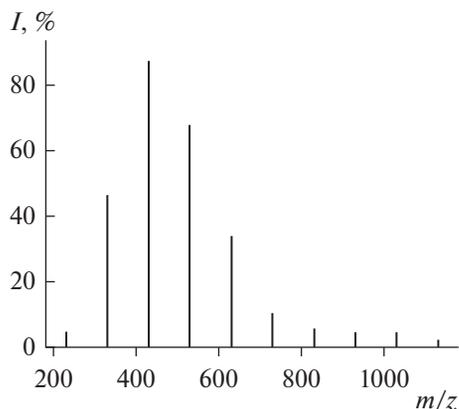


Рис. 3. Последовательности полос анионов $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ с массовыми числами $m/z = 31 + 100n$ в масс-спектрах продуктов полимеризации ТФЭ в I (диметилдиметоксисилане) при начальной концентрации ТФЭ 1.02 моль/л.

онной камере масс-спектрометра обусловлено гидролизом (с участием остаточных молекул воды) и последующей димеризацией [27]. Прогрессии димеров, в которых суммарная длина двух фторалкильных цепей ($n' + n''$) изменяется от 2–4 почти до удвоенной длины цепи в олигомерах, говорит о том, что константа скорости димеризации слабо зависит от длины фторалкильной цепи. Преимущественное образование анионов

$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n^-$ в олигомерах II и III обусловлено разрывом C–C-связи между фторалкильной цепью и фрагментами $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ и $\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2\text{SiOCH}_2$ соответственно. В олигомерах I происходит разрыв связи Si–C, а в IV анионы образуются без разрыва связи. В олигомерах II наблюдается также последовательность полос, связанных с разрывом связи Si–C. Последовательность полос анионов $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{O}^-$ с массовыми числами $m/z = 31 + 100n$ в масс-спектрах продуктов полимеризации ТФЭ в I при начальной концентрации ТФЭ 1.02 моль/л показана на рис. 3. Длина цепи олигомера составляет 3–7. ММР хорошо согласуется с данными ДТГ в предположении [27], что вероятность образования анионов не зависит от длины фторалкильной цепи и относительные концентрации анионов пропорциональны концентрациям олигомеров. Последовательности полос анионов $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{O}^-$ с массовыми числами $m/z = 107 + 100n$ в масс-спектрах продуктов полимеризации ТФЭ в II при исходных концентрациях 0.21 и 1.56 моль/л показаны на рис. 4. Анионы образуются при отщеплении метильных групп от молекул олигомера. С ростом исходной концентрации длина цепи олигомера и доля более длинных олигомеров растут. Значения длины цепи n в этих последовательностях удовлетворительно согласуются с ММР, найденными по кривым ДТГ. В обоих случаях наблюдается сдвиг распределения в сторону более длинных це-

пей с ростом C_0 . В отличие от прогрессий в масс-спектрах фторалкилсиланов [28], спектры олигомеров I–IV, изученных в настоящей работе, содержат также полосы анионов, в которых метоксигруппы заменены гидроксилами, и полосы димеров $\text{FA}_n\text{Si–O–SiFA}_n$, (FA_n – фторалкильная цепь из n мономеров) подтверждающие, что в ионизационной камере спектрометра в присутствии метанола и воды происходят газофазный гидролиз и димеризация фторалкокисиланов. Следует подчеркнуть, что масс-спектры содержат полосы димеров и продуктов их гидролиза, в которых сохраняются длинные фторалкильные заместители, т.е. отщепление FA_n при гидролизе метоксигрупп не происходит.

ВЫВОДЫ

Совокупность экспериментальных данных по ДТГ-кривым и масс-спектрам позволяет заключить:

1. длина цепи олигомеров ФАС увеличивается с ростом C_0 ;
2. в гомогенных растворах длина цепи, составляющая 3–5, близка к значениям n в полученных химически индивидуальных соединениях [10–13];
3. в гелях, образующихся при полимеризации I–IV при $\text{C}_0 \sim 1.0$ моль/л, длина цепи максимальна и достигает 10–12.

Поскольку короткие олигомеры сосредоточены в гомогенном растворе, а длинные в плотной фазе [19, 23], олигомеры с длиной цепи, меньшей 4–5, можно отделить осаждением коллоидных частиц и получить длинные олигомеры (по сравнению с известными ранее ФАС-17 и ФАС-19) с узким и регулируемым ММР [8].

По сравнению с другими, твердые перфторированные полимеры обладают уникально низкой поверхностной энергией 12–15 эрг/см², обусловленной параллельно ориентированными FA_n -цепями, в которых плотная упаковка атомов фтора обеспечивает дальнедействующий отталкивающий потенциал и, как следствие, гидрофобность поверхности [29]. Эти поверхностные свойства подробно изучены в слоях фторопласта [30] и жидких перфторалканах [31]. Параллельная ориентация FA_n -цепей при поликонденсации ФАС с образованием силиконового каркаса –Si–O–Si– с присоединенными к нему FA_n -цепями подтверждена рентгено-структурными данными [13].

Теоретический расчет структуры и энергии модельной молекулы $[\text{F}(\text{C}_2\text{F}_4)_7]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ в различных конформациях показывает очень высокую склонность фторалкильных цепей к агрегированию (рис 5). Рассмотренные изомеры (рис. 5а) с компактным расположением 7 цепей и (рис. 5б) с тремя кластерами из 2, 4 и 2 цепей отличаются по энергии на 138 Ккал/моль (изменение энергии связи двух CF_2 -фрагментов соседних цепей с различной ориентацией ~ 5 Ккал/моль). Одна из

фторалкильных групп сильно изгибается для того, чтобы создать хороший контакт с основным кластером из 6 цепей. Эти данные указывают, что длинные фторалкильные цепи образуют упорядоченные 2D кластеры при достаточной поверхностной плотности, определяемой силиконовым скелетом. При фиксированных расстояниях между основаниями фторалкильных цепей степень порядка будет увеличиваться с ростом длины цепи. Это показывает целесообразность применения фторалкоксилсиланов с более длинной цепью, чем ФАС-19, для создания гидрофобных покрытий.

Результаты настоящей работы позволяют направленно изменять не только длину цепи олигомеров, но и структуру растворов от разбавленных коллоидных растворов до структурированных гелей, что, в свою очередь, открывает новые возможности для получения защитных покрытий. Описанные в работе кремний-фторорганические олигомеры можно подвергнуть поликонденсации с образованием силиконового каркаса $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ с присоединенными к нему параллельно ориентированными FA_n -цепями, обеспечивающими гидрофобность поверхности.

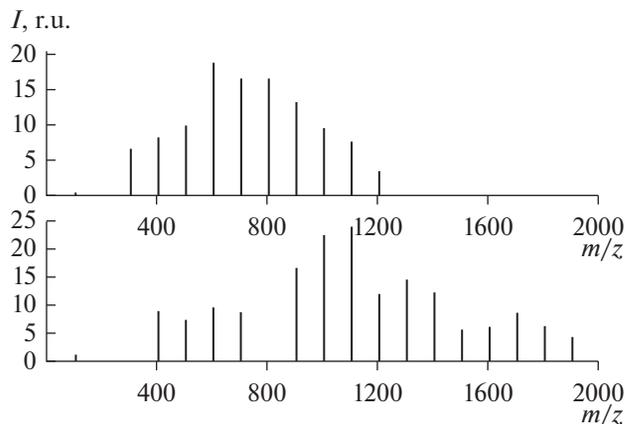


Рис. 4. Последовательности полос анионов $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{O}^-$ с массовыми числами $m/z = 107 + 100n$ в масс-спектрах продуктов полимеризации ТФЭ в II (триметоксисилане) при начальных концентрациях ТФЭ 0.21 и 1.56 моль/л (верхняя и нижняя панель соответственно). Анионы образуются при отщеплении метильных групп от олигомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Фундаментальных Исследований Президиума РАН ПФИ I.8П и по теме Государственного задания № 0089-2014-0025.

Таблица 2. Прогрессии массовых чисел анионов, продуктов диссоциативной ионизации олигомеров, образующихся при полимеризации ТФЭ в алкоксиланах I–IV и последующих гидролизе и димеризации олигомеров, и значения n олигомеров. В скобках указаны начальные концентрации ТФЭ в моль/л

Анионы, R	m/z	I $n, (n' + n'')$ (1.02)	II $n, (n' + n'')$ (1.5)	III $n, (n' + n'')$ (0.67)	IV $n, (n' + n'')$ (0.66)
$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	$1 + 100n$		4–9	4–11	
$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{O}$	$31 + 100n$	3–7			
$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{OSiOH}$	$76 + 100n$			4–12	
$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)$	$105 + 100n$			5–11	
$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2\text{O}$	$107 + 100n$		3–10		
$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	$153 + 100n$				4–7
$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$163 + 100n$	4–11			
$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	$141 + 100(n' + n'')$		10–15		
$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	$167 + 100(n' + n'')$		1–4		
$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{OCH}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	$195 + 100(n' + n'')$			1–3	
$(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{OCH}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	$251 + 100(n' + n'')$	6–12			
$(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OH})(\text{OCH}_3)-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})(\text{OCH}_3)-\text{OCH}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	$305 + 100(n' + n'')$				2–11
$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OH})(\text{OCH}_3)-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})(\text{OCH}_3)-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})(\text{OCH}_3)-\text{OCH}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	$322 + 100(n' + n'')$				3–12

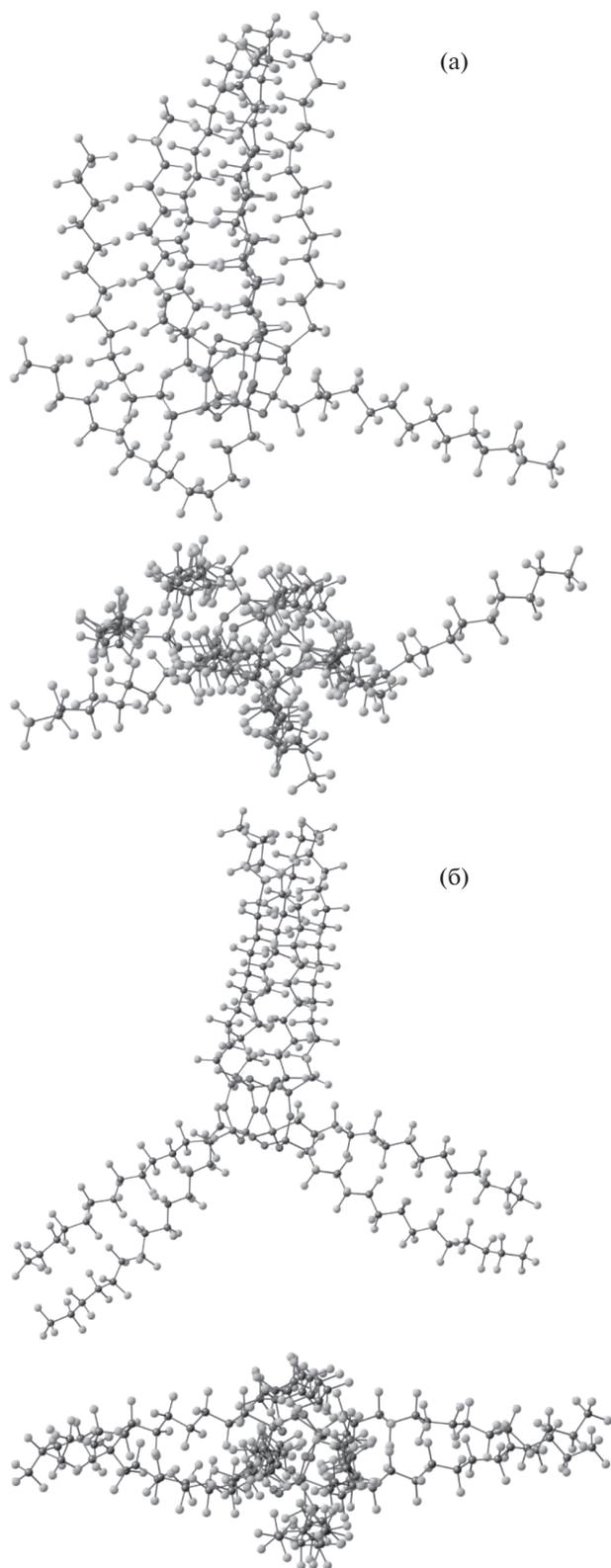


Рис. 5. Структура основного изомера (а) и высокоэнергетического конформера (б) поликонденсированного ФАС $\text{Si}_8\text{O}_{12}[(\text{C}_2\text{F}_4)_7\text{F}]_8$ с псевдокубическим остовом с ребрами $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Указаны две проекции структур во взаимно перпендикулярных плоскостях силиконового куба.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Quere D.* // Rep.Progr. Phys. 2005. V. 68. P. 2495.
2. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 619.
3. *Sarkar D.K., Farzaneh M.J.* // Adhesion Science&Technology. 2009. V. 23(9). P. 1215.
4. *Nakajima A.* // NPG Asia Materials. 2011. V. 3. P. 49.
5. *Yan Y.Y., Gao N., Barthlott W.* // Adv. Colloid interface Sci. 2011. V. 169. P. 80.
6. *Ким И.П., Шестаков А.Ф.* // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 516, 555.
7. *Ким И.П., Мартыненко В.М., Шульга Ю.М., Шестаков А.Ф.* // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 6. С. 483.
8. *Ким И.П., Мартыненко В.М., Черняк А.В., Бендерский В.А.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 4. С. 300.
9. *Ruppert I., Schlich K., Volbach W.* // Tetrahedron. Lett. 1984. V. 25. P. 2195.
10. *Petrov V.A.* // Tetrahedron. Lett. 2001. V. 42. P. 3267.
11. *Бойко В.Е., Туутуннов А.А., Дон В.И., Игумнов С.М.* // Fluorine notes. 2013. V. 6. P. 91.
12. *Kulinich S.A., Farhadi S., Nose K., Du X.M.* // Lagmuir. 2011. V. 27. P. 25.
13. *Marby J.M., Vij A., Iacono S.T., Viers B.D.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 4137.
14. Free radical polymerization / Bemford S.H., Tipper C.F.H. (Eds). Comprehensive Chemical Kinetics. V. 14A. Amsterdam: Elsevier, 1976.
15. *Ким И.П., Бендерский В.А.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 5. С. 406.
16. *Ким И.П., Куница А.А., Черняк А.В.* // Журн. физ. химии. 2013. Т.87. № 11. С. 1871.
17. *Ким И.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. Т. 62. № 9. С. 2065.
18. *Кичигина Г.А., Куц П.П., Большаков А.И., Кирюхин Д.П., Бузник В.М.* // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 3. С. 187.
19. *Ким И.П., Бендерский В.А.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 11. С. 1776.
20. *Stein S.E., Brown R.L.* // J. Chem. Inform. Comput. Sci. 1994. V. 34. P. 581.
21. *Ким И.П.* // Журн. физ. химии. 2013. Т.87. № 7. С. 1093.
22. *Ким И.П., Колесникова А.М.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 9. С. 1782.
23. *Ким И.П., Бендерский В.А.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 1. С. 3.
24. *Laikov D.N.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 134120.
25. *Yilmazer N.D., Korth M.* // Comp. Struct. Biotechnology J. 2015. V. 13. P. 169.
26. *Ким И.П., Куница А.А., Черняк А.В.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1871. 27.
27. *Ameduri B., Boutevin B.* / Well-architected fluoropolymers: synthesis, properties and applications. Amsterdam. Elsevier, 2004.
28. *Ким И.П., Мартыненко В.М., Черняк А.В., Бендерский В.А.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 4. С. 292.
29. *Dalvi V.H., Rossky P.J.* // Proc. Nat. Acad.Sci. USA. 2010. V. 107. P. 13603.
30. *Tsige M., Curro J.G., Grest G.S.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 214901.
31. *Tsige M., Grest G.S.* // J.Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 5029.