

## РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2021 г. Г. А. Кичигина<sup>а</sup>\*, П. П. Куш<sup>а</sup>, Д. П. Кирюхин<sup>а</sup>, Ю. М. Шульга<sup>а</sup>\*\*

<sup>а</sup>ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,  
просп. Академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

\*E-mail: kga@icp.ac.ru

\*\*E-mail: yshulga@gmail.com

Поступила в редакцию 18.03.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследована кинетика радиационной-инициированной теломеризации тетрафторэтилена в карбогале и хладоне 350, получены новые перфторированные теломеры тетрафторэтилена. Подробное изучение ИК-спектров поглощения полученных теломеров подтверждает факт вхождения фрагментов молекул растворителей в состав полученных перфторированных теломеров, отсутствие в них двойных С=С связей и их более аморфную структуру. Анализ отличий ИК-спектров теломеров и политетрафторэтилена позволил также предположить, что полученные теломеры могут быть использованы для создания супергидрофобных покрытий.

*Ключевые слова:* теломеры тетрафторэтилена, гамма излучение, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0023119321050065

Теломеризация тетрафторэтилена (ТФЭ) в ряде растворителей, инициированная различными способами [1], в том числе, и под действием  $\gamma$ -излучения при комнатной температуре, подробно исследована в ряде работ. В результате процесса радиационно-инициированной теломеризации получены теломеры с общей формулой  $R_1(CF_2CF_2)_nR_2$ , где состав концевых групп  $R_1$  и  $R_2$  зависит от растворителя, в котором проводился синтез. Ранее были получены теломеры в ацетоне, этилацетате, хлорсодержащих растворителях, фторированных спиртах и бензоле, фреонах и хлорсиланах с различными концевыми группами [2–5]. Изучена кинетика процесса, ряд свойств, полученных теломеров (термостабильность, растворимость, молекулярное и морфологическое строение и др.), предложен механизм реакции. Эффективность процесса радиационной теломеризации определяется концентрацией мономера, дозой облучения и весьма существенно зависит от химической природы растворителя. Ряд теломеров успешно применен для создания гидрофобных покрытий различных материалов (ткань, стеклоткань, высокопористые керамические материалы и др.), получены образцы гидрофобных материалов, имеющих краевые углы смачивания  $130^\circ$ – $140^\circ$  [6–8]. Особый интерес вызывает радиационный синтез в перфторированных растворителях, поскольку позволяет получить перфтори-

рованные теломеры, которые по своим свойствам будут наиболее близки к высокомолекулярному политетрафторэтилену (ПТФЭ), обладающему уникальными свойствами, в том числе, высокой гидрофобностью. Важно отметить, что все синтезированные теломеры представляют собой коллоидные растворы, что значительно облегчает их использование, по сравнению с ПТФЭ, при создании покрытий и композиционных материалов.

В данной работе в качестве растворителей для синтеза перфторированных теломеров использованы карбогал и хладон 350. Основной целью работы на этом этапе был радиационно-химический синтез, изучение кинетики процесса и молекулярного строения полученных теломеров ТФЭ, а также проведение сравнительного анализа спектральных характеристик исследуемых теломеров и ПТФЭ.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для радиационного синтеза теломеров тетрафторэтилена были использованы тетрафторэтилен ( $C_2F_4$ , ТФЭ), карбогал (перфтор-1,3-диметилциклогексан,  $C_8F_{16}$ ) и хладон 350 (перфтор-метилциклогексан,  $C_7F_{14}$ ) производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината”. Газообразный ТФЭ, содержащий 0.02% примесей, и растворители специальной

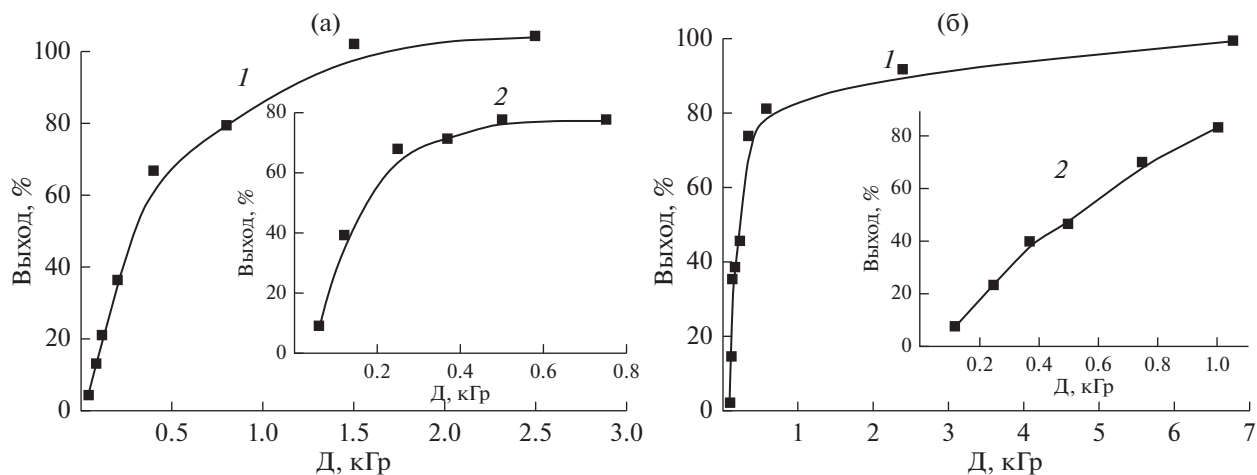


Рис. 1. Зависимость выхода теломера ТФЭ в карбогале при концентрации ТФЭ 0.83 (1) и 0.72 (2) моль/л (а) и хладоне 350 при концентрации ТФЭ 0.85 (1) и 0.75 (2) моль/л (б).

очистке не подвергались. Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~5 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  на УНУ "Гамма-100", мощность дозы облучения 3.2 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в растворах телогенов составляла  $\sim 0.4\text{--}1.0 \pm \pm 0.02$  моль/л. Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Ошибка измерений не превышала  $\pm 0.5\%$ .

ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) образцов сухих теломеров регистрировали при комнатной температуре в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  на ИК-Фурье-спектрометре "Perkin Elmer Spectrum Two" с приставкой НПВО.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве растворителей для синтеза теломеров ТФЭ, как отмечено во введении, использовали карбогал и хладон 350. На рис. 1а приведены зависимости выхода теломера в карбогале от дозы облучения при двух концентрациях ТФЭ. Процесс протекает очень эффективно, для полной конверсии мономера при концентрации ТФЭ в растворе 0.83 моль/л требуется доза облучения всего 2 кГр. Была также изучена зависимость выхода теломера от концентрации мономера при фиксированной дозе облучения. При дозе облучения 0.9 кГр и изменении концентрации ТФЭ от

0.4 до 1.03 моль/л выход теломера меняется незначительно в интервале 71–79%.

Аналогичные исследования были проведены для реакционной смеси ТФЭ + хладон 350 (рис. 1б). В хладоне скорости реакции ниже, но различие в скоростях незначительно. Выход теломера в карбогале при дозе 2.5 кГр составляет 100%, а в хладоне 350 – 90%. Отметим, что так эффективно процесс теломеризации протекает только во фторсодержащих растворителях, в частности, во фреоне-114В2 и фреоне-113 (рис. 2), где скорость процесса еще выше. При проведении процесса в ацетоне, хлорсодержащих растворителях требуемая доза облучения выше на порядок. Как отмечалось ранее [5], одной из возможных причин более эффективного протекания процесса теломеризации ТФЭ во фторированных растворителях является более высокая растворимость мономера в телогене. Молярная растворимость ТФЭ в ацетоне составляет 0.35%, в четыреххлористом углероде – 1.26%, а во фреоне-114В2 – 2.7%.

Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы, которые разбавляются растворителем до необходимой концентрации, что важно при их практическом применении. Вязкость растворов и длина цепи теломеров определяются исходной концентрацией ТФЭ. Удаление растворителя из раствора приводит к получению белого порошка, который и был использован для регистрации ИК-спектров поглощения.

Для изучения молекулярной структуры теломеров были подробно изучены ИК-спектры поглощения и проведен их сравнительный анализ со спектрами ПТФЭ. В низкочастотной области спектра, где располагаются полосы поглощения деформационных веерных и маятниковых колебаний  $\text{CF}_2$ -групп, никаких различий в положе-

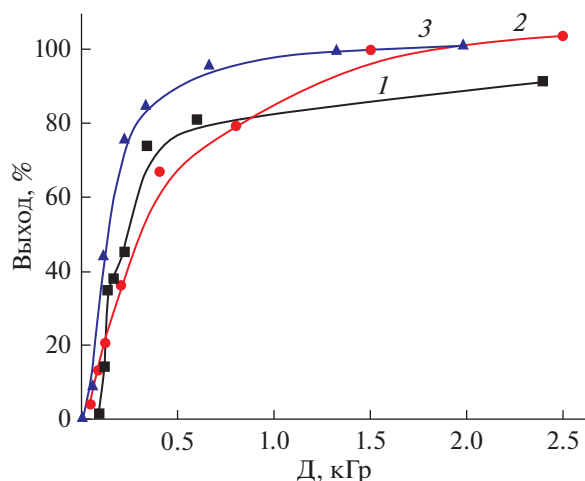


Рис. 2. Зависимость выхода теломера от дозы облучения в хладоне 350 (1), карбогале (2) и фреоне-114В2 (3) при концентрации ТФЭ ~ 0.8 моль/л.

нии пиков теломеров и ПТФЭ, не наблюдается (рис. 3а). Однако в случае дублета 638–626  $\text{см}^{-1}$  наблюдается перераспределение интенсивностей. Ранее было замечено [9], что интенсивности пиков в этом дублете в спектре ПТФЭ меняются в соответствии с кристаллическими переходами от 19 к 30°C [10], а именно интенсивность компоненты при 638  $\text{см}^{-1}$  уменьшается, а интенсивность компоненты при 626  $\text{см}^{-1}$  увеличивается с ростом температуры. На основании этих наблюдений пики при 638 и 626  $\text{см}^{-1}$  связывают со спиралью 13<sub>6</sub> и 15<sub>7</sub> соответственно [11]. Следовательно, соотношение концентраций (С) спиралей С(13<sub>6</sub>)/С(15<sub>7</sub>)

при комнатной температуре в теломерах ниже, чем в ПТФЭ.

Полосы поглощения валентных колебаний связей С–F в теломерах расположены при 1146.6 и 1202.4  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3б), тогда как в ПТФЭ эти полосы находятся при 1149.4 и 1204.1  $\text{см}^{-1}$ . Следовательно, силовая постоянная связи С–F фрагмента  $\text{CF}_2$  в теломере слабее, чем в полимере.

В спектральном диапазоне 600–1000  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4), прежде всего, отметим пик при 936  $\text{см}^{-1}$ , который присутствует в спектрах всех трех образцов с примерно равной интенсивностью. В случае теломеров (кривые 2 и 3) резко возрастают интенсивности пиков при 720.6, 744.4 и 775.3  $\text{см}^{-1}$ . Известно, что многие авторы связывают интенсивность пика при 778  $\text{см}^{-1}$  в спектре ПТФЭ с присутствием в образце аморфной фазы [9, 11]. В нашем случае можно предполагать, что широкий пик с максимумом при 775.3  $\text{см}^{-1}$  также обусловлен аморфной фазой, что свидетельствует о более аморфной структуре теломеров по сравнению с ПТФЭ. Аналогичные выводы были сделаны при изучении молекулярной структуры теломеров ТФЭ во фреоне 114В2 методами ИК-спектроскопии и электронной силовой микроскопии [5].

В спектрах теломеров появляется ряд дополнительных полос, которых нет в спектре ПТФЭ. Для их отнесения было проведено сравнение со спектрами растворителей, в которых проводился синтез (рис. 4б). В спектре образца теломера ТФЭ в хладоне 350 (рис. 4а, кривая 2) присутствуют полосы при 973 и 865  $\text{см}^{-1}$ , которых нет в спектрах образцов ПТФЭ и теломера ТФЭ в карбогале. В ИК-спектре хладона 350 наиболее интенсивные полосы расположены при 969 и 862  $\text{см}^{-1}$ . Исходя из

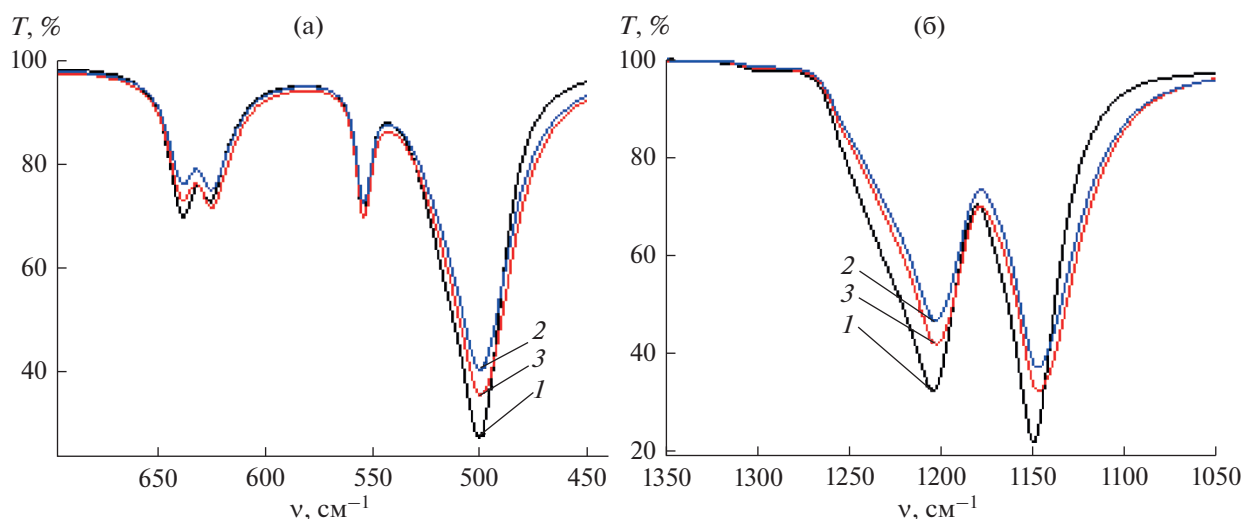


Рис. 3. ИК-спектры ПТФЭ (1), теломера ТФЭ в хладоне 350 (2) и карбогале (3) в области 450–700 (а) и 1000–1400 (б)  $\text{см}^{-1}$ .

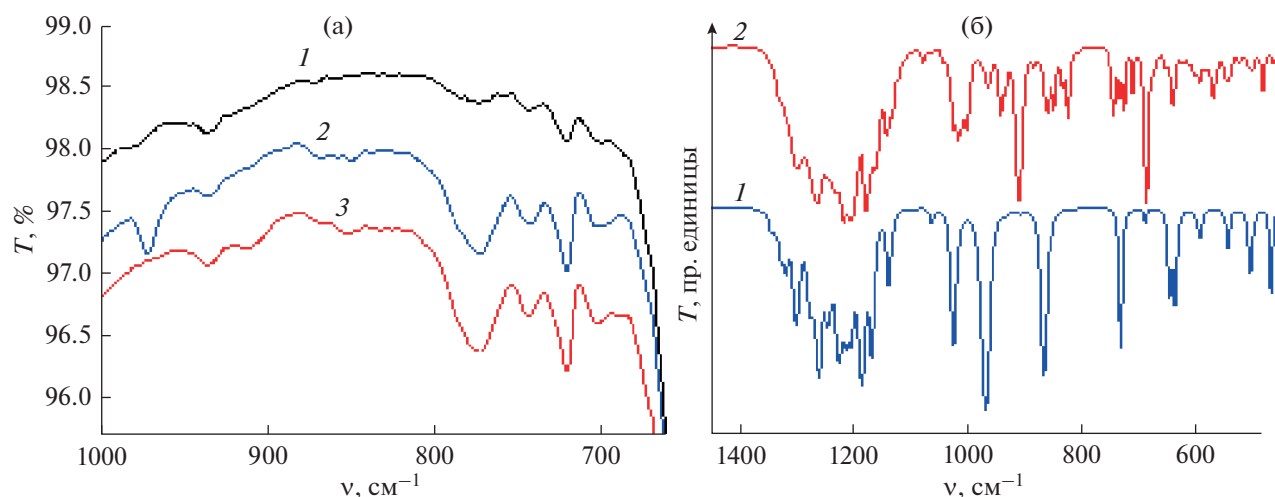


Рис. 4. (а) ИК-спектры ПТФЭ (1), теломера ТФЭ в хладоне 350 (2) и карбогале (3); (б) ИК спектры хладона 350 (1) и карбогала (2).

этого можно полагать, что полосы  $973$  и  $865\text{ см}^{-1}$  в спектре теломера относятся к колебаниям концевых групп теломера, они незначительно смещены по частоте на  $2\text{--}4\text{ см}^{-1}$ , по сравнению с хладоном, что свидетельствует о вхождении фрагментов его молекулы в состав теломера. Интенсивность полос, относящихся к концевым группам, мала, что свидетельствует об их малом количестве и, соответственно, достаточно большой длине цепи теломера. Аналогичная картина наблюдается для теломера ТФЭ в карбогале (рис. 4а, кривая 3). В спектре этого образца регистрируются дополнительные полосы при  $912$  и  $687\text{ см}^{-1}$ , которые отсутствуют в спектрах других образцов, они соответствуют полосам  $909$  и  $686\text{ см}^{-1}$  в спектре карбогала. Как и в случае теломера в хладоне 350 наблюдается их небольшое смещение по частоте. Относительная интенсивность полос концевых групп зависит от длины цепи теломера, которая определяется, главным образом, концентрацией ТФЭ. С уменьшением концентрации мономера уменьшается длина цепи и растет интенсивность ИК-полос концевых групп. Сравнение спектров теломеров в карбогале при концентрациях ТФЭ  $0.46$  и  $0.14$  моль/л показывает, что с уменьшением концентрации мономера возрастает интенсивность полос  $912$  и  $687\text{ см}^{-1}$ . Это является дополнительным свидетельством того, что они связаны с наличием фрагментов молекулы карбогала в составе теломера. Таким образом, анализ ИК-спектров подтверждает факт вхождения фрагментов молекул растворителей в состав полученных перфторированных теломеров.

В теломерах (кривые 2 и 3, рис. 5а) отсутствуют двойные связи  $\text{C}=\text{C}$ , которые в исследуемом ПТФЭ проявляются в виде пиков при  $1650$ ,  $1712$  и  $1741\text{ см}^{-1}$  (кривая 1).

Интересный результат наблюдается также при анализе высокочастотной области спектра, где располагаются валентные колебания связей  $\text{C}-\text{H}$  ( $2924$  и  $2854\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{O}-\text{H}$  ( $3283\text{ см}^{-1}$ ). Мы видим, что количество углеводородов в порошках полученных теломеров (рис. 5б, кривые 2 и 3) существенно меньше таковых в ПТФЭ (кривая 1). В качестве образца сравнения (ПТФЭ) мы использовали РТФЭ (НМН, Германия), возможно, используемая лента была специально замаслена. Однако отсутствие пика в области колебаний связей  $\text{O}-\text{H}$  в обоих теломерах позволяет предположить, что исследуемые перфторированные теломеры будут более эффективными гидрофобизаторами и позволят получить супергидрофобное покрытие. В подтверждение этого заключения можно привести такие наблюдения. Теломеры с концевыми ацетоновыми, гидроксильными и аминогруппами, использованные ранее для гидрофобизации ряда материалов, по данным ИК-спектров в большей или меньшей степени содержали  $\text{OH}$ -группы. Их максимальное количество регистрировалось в теломерах, полученных во фреоне 113 с добавлением этанола, где были получены теломеры с концевыми  $\text{OH}$ -группами [3]. При этом минимальные краевые углы смачивания ( $110^\circ\text{--}115^\circ$ ) при получении гидрофобных покрытий стеклоткани [6] и пористых керамических материалов [8] были получены при использовании именно этих теломеров. Для тех же материалов краевые углы смачивания при применении теломеров с  $\text{NH}_2$  и ацетоновыми концевыми группами достигали  $140^\circ$ . Исследования свойств новых перфторированных теломеров другими методами и перспективы их дальнейшего использования для гидрофобизации различных материалов будут продолжены.

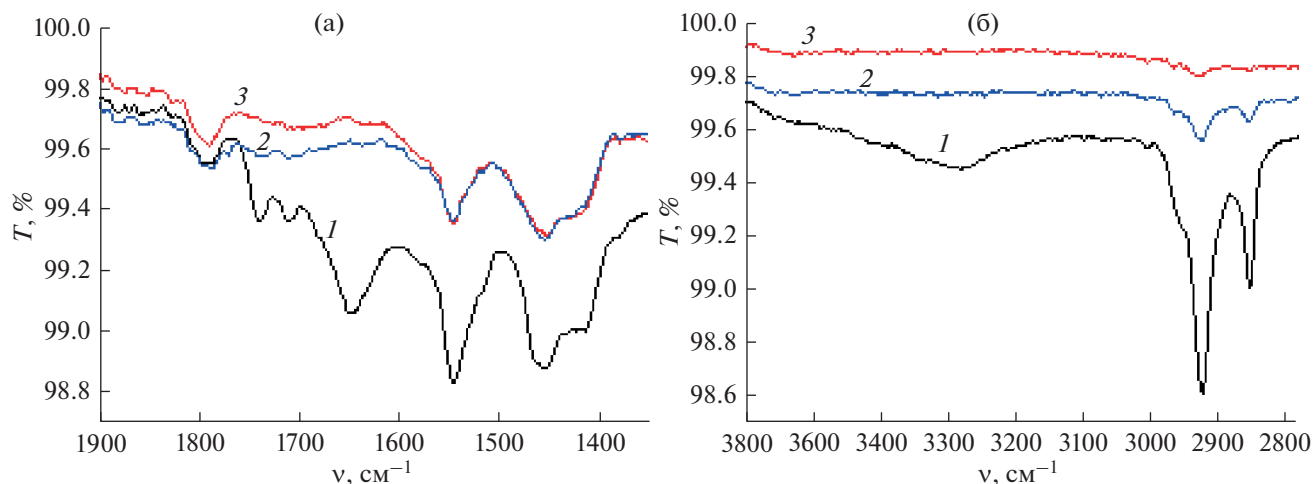


Рис. 5. ИК-спектры ПТФЭ (1), теломера ТФЭ в хладоне 350 (2) и карбогале (3) в области 1400–1800 (а) и 2800–3600 (б)  $\text{см}^{-1}$ .

Анализ результатов, полученных на данном этапе исследований, позволяет сделать заключение, что с использованием в качестве растворителей карбогала и хладона 350, в процессе радиационно-инициированной теломеризации были получены растворы новых перфторированных теломеров ТФЭ. Спектральные характеристики синтезированных теломеров позволяют надеяться, что их использование в качестве гидрофобизаторов позволит получить покрытие, обладающее высокой гидрофобностью.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119032690060-9) с использованием УНУ “Гамма-100” и оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ameduri B., Boutevin B. // Well\_Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. Amsterdam–Boston–Heidelberg–London–New York: Elsevier, 2004.
2. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Бузник В.М. // Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография “Фторполимерные материалы” (гл. 4). Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
3. Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Я. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 1. С. 38.
4. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 103.
5. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Курявый В.Г., Бузник В.М. // Известия АН, серия химическая. 2013. № 7. С. 1659.
6. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 387.
7. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 139. P. 105485.
8. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. № 2. С. 214.
9. Moynihan R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 1045.
10. Василец В.Н., Шульга Ю.М., Иржак А.В., Мележик А.В., Ткачев А.Г. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 4. С. 274.
11. Quarti C., Milani A., Castiglioni C. // J. Phys. Chem. B 2013. V. 117. P. 706.