

"Фторполимеры-85 лет".

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕЛОМЕРОВ  
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИХ  
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

**Д.П. Кирюхин**

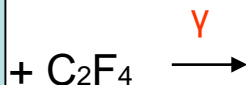
***ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН  
142432, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика  
Семенова. 1, e-mail: [kir@icp.ac.ru](mailto:kir@icp.ac.ru)***

# Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена с использованием в качестве телогенов различных растворителей

Радиационно-химическим способом с использованием телогенов-растворителей синтезированы новые теломеры тетрафторэтилена с различными концевыми группами, которые могут найти применение для получения функциональных композиционных материалов и защитных фторполимерных покрытий.

## Телогены - растворители:

Хлористый бутил  $C_4H_9Cl$   
 $CCl_4$   
Хлористый метилен  
 $CH_2Cl_2$   
Хлороформ  $CHCl_3$   
Ацетон  $CH_3COCH_3$   
Фреон  $C_2Br_2F_4$   
Фторсилол  $C_6F_4(CF_3)_2$   
Х-бензолы  $C_6F_5Cl$ ,  $C_6H_5Cl$  и др



**Теломеры**  
 $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$ ,  
где  $R_1$  и  $R_2$ : H,  $CH_3$ ,  $CH_2COCH_3$ ,  
 $COCH_3$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_4H_8Cl$ ,  $CH_2Cl$ ,  
 $CHCl_2$ ,  $C_6H_5$ , Cl, Br, и др.  
 $n = 3 - 300$ .

Значение  $n$  зависит от исходной концентрации ТФЭ в растворе, типа растворителя и условий проведения реакции. Различные концевые группы  $R_1$ ,  $R_2$  определяют свойства полученных теломеров (растворимость, адгезию, антифрикционные, гидрофобные и др. свойства).

1. Иницирование  
 $(ТФЭ+Растворитель RH) + \gamma \rightarrow R$
2. Рост цепи  
 $R + nC_2F_4 \rightarrow R-(CF_2-CF_2)_n$
3. Передача цепи  
 $R-(CF_2-CF_2)_n + RH \rightarrow R-(CF_2-CF_2)_nH + R$
4. Обрыв цепи  
 $R-CF_2-CF_2, R \rightarrow \text{обрыв}$

$R_1-(C_2F_4)_n-R_2$



## 1957 год

Радиационная теломеризация этилена с  $CCl_4$  открыта и впервые описана российскими (советскими) учеными:

- *Беспрозванный М.А., Овакимян Г.Б., Беэр А.А.* Авт. свид. СССР №106988. Бюл. изобр, 1957, №6.
- *Овакимян Г.Б., Беспрозванный М.А., Беэр А.А.* Радиационная теломеризация между этиленом и четыреххлористым углеродом. Хим. наука и промышленность. 1957, т. 2, №1, с 13.

## 1967 год

В 1967 году на Грозненском химическом комбинате пущена радиационно-химическая установка для синтеза тетрахлорпропана и тетрахлорпентана из этилена и  $CCl_4$ .

### **Некоторые первые публикации:**

1. *Беэр А.А., Беспрозванный М.А., Лиманова Т.И., Филиппов М.Т.* Радиационно-химическая теломеризация. Радиационные изотопы и излучения в народном хозяйстве СССР. Гостоптехиздат, 1961, т.1, с.211.
2. *Беэр А.А., Загорец П.А., Иноземцев В.Ф. и др.* Радиационно-химическая теломеризация олефинов. Нефтехимия. 1962, т.2, №4, с.617.
3. *Беэр А.А., Загорец П.А., Иноземцев В.Ф. и др.* Экспериментальная проверка радиационного метода получения тетрахлоралканов. Атомная энергия. 1970, т.29, №6, с. 461.

### **Зарубежные статьи:**

1. *Такехеса М., Ясумото М., Хосака Й.* Радиационная теломеризация. I. Влияние параметров процессов на радиационную теломеризацию этилена с четыреххлористым углеродом. Когё Кагаку Дзасси. 1962, т.65, с. 531.
2. *Такехеса М., Ясумото М., Хосака Й.* Радиационная теломеризация. III. Теломеризация этилена с четыреххлористым углеродом под действием гамма-излучения. Когё Кагаку Дзасси. 1963, т.66, с. 259.
3. *Такехеса М.* Теломеризация под действием излучения. X. Реактор для теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом. Когё Кагаку Дзасси. 1966, т.69, с. 419.
4. *David C., Gosselain H.A.* Etude de la reaction de telomerisation de l'ethylene et du tetrachlorure initiee par rayonnement gamma. Tetrahedron. 1962, v.18, p. 639.
5. Пат. США №3077417, 1959.

## Радиационная теломеризация тетрафторэтилена.

### **1976**

- *Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И.* // Способ получения теломеров тетрафторэтилена. А.С. №665747 с приоритетом от 2.08.1976.

- *Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М.* // Высокомолек.соед., А, 1982, Т.24, №2, С.307.

### **2007**

- Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. Патент РФ 2381237, 2010. «Фтортеломеры алкилкетонов, способы их получения (варианты) и способ получения функциональных покрытий на их основе».

-Свидетельство на товарный знак (обслуживание) №351414. «ЧЕРФЛОН®», приоритет 05 марта 2007 г.

### **Обзоры**

- *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Бузник В.М.* Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография "Фторполимерные материалы" / отв. ред. В.М. Бузник / (глава 4). – Томск: Изд-во НТЛ, 2017. – 600 с.

- *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М.* Теломеры тетрафторэтилена: радиационно-химический синтез, свойства и перспективы использования. // Высокомолекулярные соединения. 2013. Т.55.№11. С. 1321-1332.

- *Кирюхин Д.П., Бузник В.М., Ким И.П., Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г.* Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, Т. LII, №3. С. 66-72.

### Радиационно-иницированная теломеризация ТФЭ

Растворитель-телоген		n
ацетон	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{H}$	3-30
хлористый бутил, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{H}$	7-18
хлороформ, $\text{CHCl}_3$	$\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CHCl}_2$	40-47
хлористый метилен $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CHCl}_2$	18-28
$\text{CCl}_4$	$\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CCl}_3$	35-44
фреон-114В2, $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$	$\text{Br}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{Br}$	20-370
фреон 113, $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	$\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$	80
1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол, $\text{C}_3\text{H}_2\text{OF}_6$ , ГФИП	$(\text{CF}_3)_2\text{COH}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{H}$	> 30
2,2,2-трифторэтанол, $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{OH}$	$\text{CF}_3\text{CHOH}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{H}$	150
этанол, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{H}$	2-5
2,2,2-трифторэтанол+ этанол		20-40

пентафторхлорбензол, $C_6F_5Cl$	$Cl(C_2F_4)_n C_6F_5$	7-160
гексафторбензол $C_6F_6$ ,	$F(C_2F_4)_n C_6F_5$	> 30
фторбензол, $C_6H_5F$	$F(C_2F_4)_n C_6H_5$	> 15
перфторксилол $C_6F_4(CF_3)_2$	$F(C_2F_4)_n CF_2CF_3C_6F_4$	> 30
бензол ( $C_6H_6$ )		
диметилдихлорсилан (ДМДХС), $C_2H_6ClSi$	$Cl(C_2F_4)_n(CH_3)_2Si$	35-70
триметилхлорсилан (ТМХС), $C_3H_9ClSi$	$Cl(C_2F_4)_n(CH_3)_3Si$	20-30
$C_2F_3Cl_3$ , фреон113+ $C_2H_5OH$ , этанол	$C_2F_3Cl_2(C_2F_4)_n C_2H_4OH$	10-20
фреон113+аммиак	$Cl(C_2F_4)_nNH_2$ $C_2F_3Cl_2(C_2F_4)_nNH_2$	10-15 20-45
фреон-114В2, $C_2Br_2F_4$ +1- декантиол, $C_{10}H_{21}SH$	$C_{10}H_{21}S(C_2F_4)_{n-1}CF_2CF_2Br$	18-300
карбогал, $C_8F_{16}$	$F_3C(C_2F_4)_nC_7F_{13}$	10-50

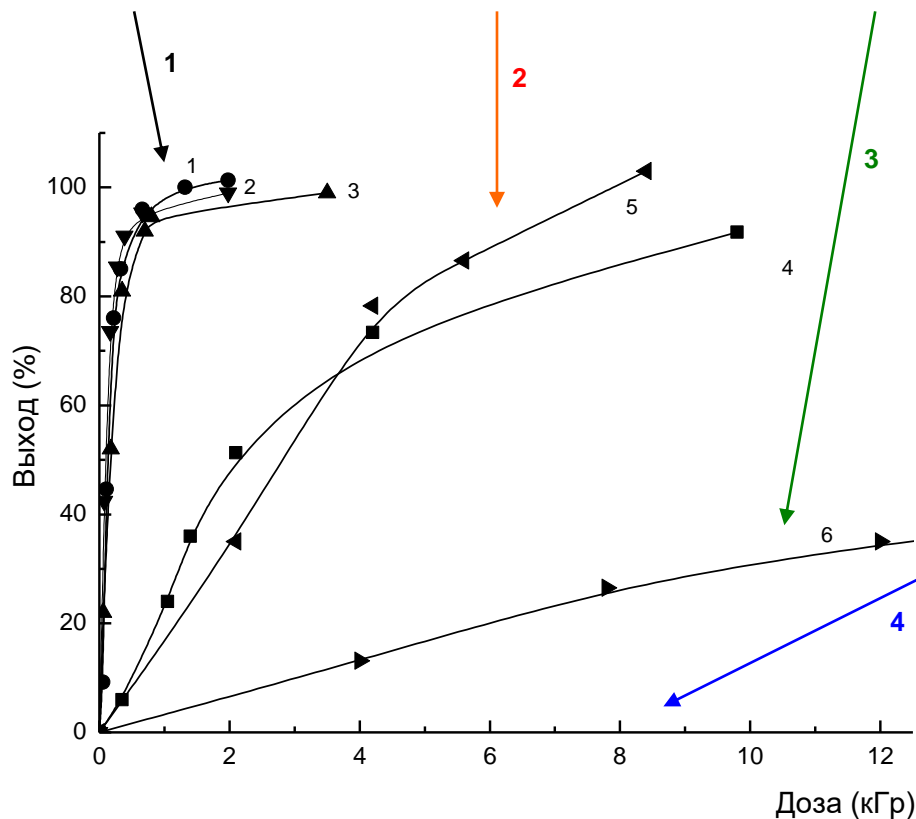
**n – среднее число звеньев ТФЭ**

# Кинетика теломеризации

Фреон 114В2
Фреон 113
Гексафторизопропанол

Пентафторхлорбензол
Перфторкислол
ССl <sub>4</sub>

Хлористый бутил
Перфторбензол



Зависимости выхода теломеров ТФЭ от дозы облучения, полученных во фреоне 114В2 (1), фреоне 113 (2), ГФИП (3), ПФХБ (4), ПФК (5) и ГФБ (6).

**Выявлены 4 группы растворителей с различной реакционной способностью реакции теломеризации**

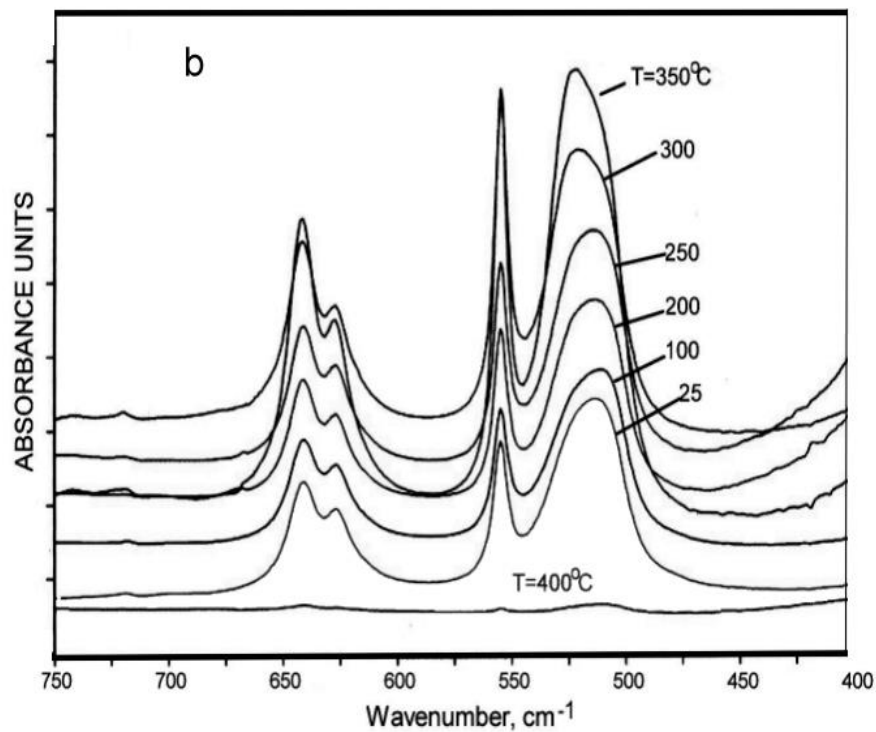
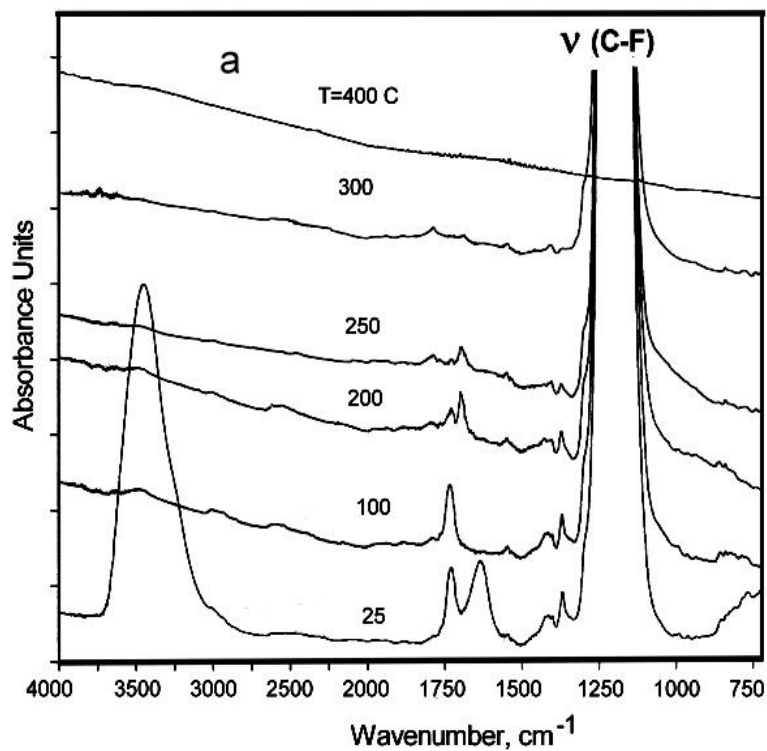
№ п/п	Телоген	C <sub>ТФЭ</sub> , моль/л	Доза, кГр	Выход, %	n, CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub>
1	Фреон 114В2	0.87	0.7	96	160
2	Фреон 113	0.9	0.7	95	80
3	Гексафторизопропанол	1.2	0.7	92	
4	Пентафторхлорбензол	1.24	5	73	75
5	Перфторкислол	0.80	5	82	
6	ССl <sub>4</sub>	1.25	5	60	45
7	Хлороформ	1.25	5	80	47
8	Хлористый бутил	1.1	5	36	13
9	Перфторбензол	1.56	5	17	
10	Бензол	0.53	17	0.5	
11	Фторбензол	0.61	17	3.7	
12	Хлорбензол	0.68	17	8.0	
13	Бромбензол	0.61	17	12.0	
14	О-кислол	0.59	17	1.0	

Молярная растворимость ТФЭ в различных телогенах:  
 фреон 114В2 - 2.7,  
 фреон 113 - 2.1,  
 ССl<sub>4</sub> - 1.26,  
 бензол - 0.193  
 нитробензол - 0.45

Прочности связи (кДж/моль):  
 С-Вг - 328  
 С-Сl - 392  
 С-Ф - 510

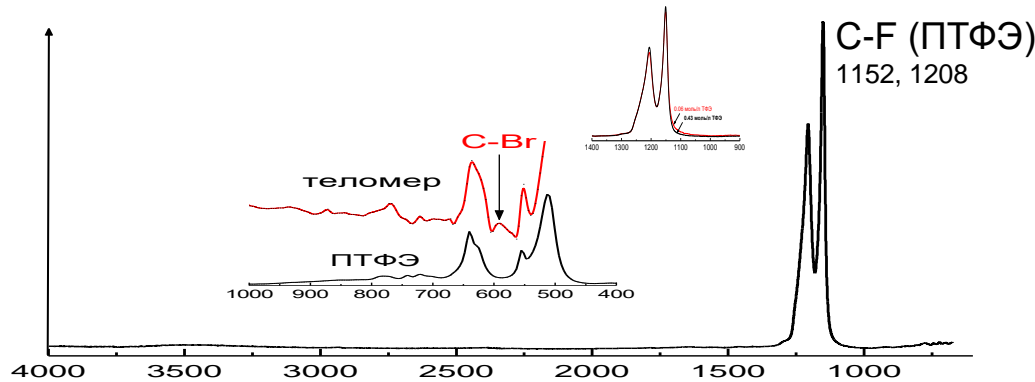
Радиационно-химический выход:  
 Бензол - GR=0.76  
 ССl<sub>4</sub> - GR=10.2

# ИК-спектры теломеров ТФЭ при различных температурах

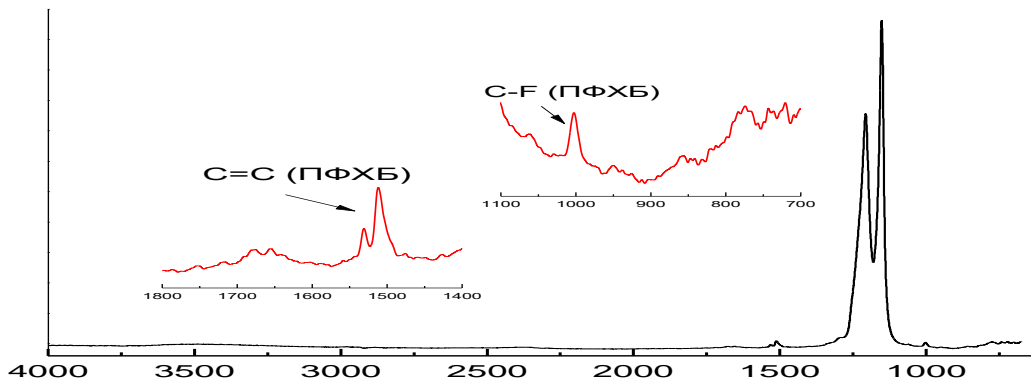




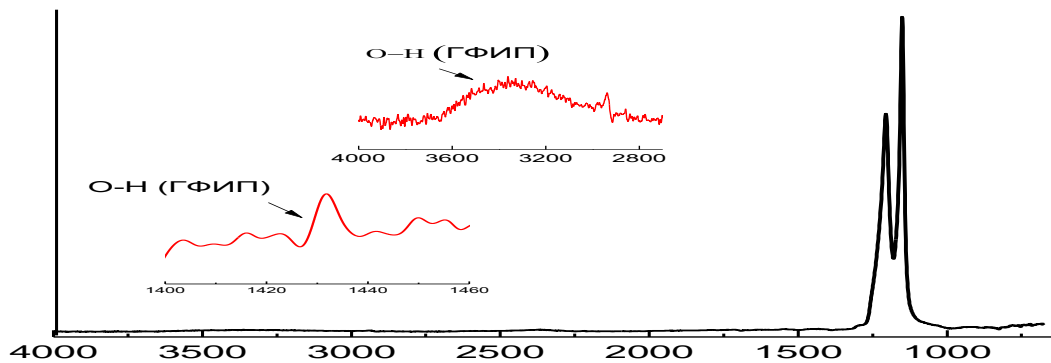
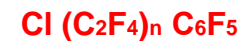
# ИК- спектры поглощения теломеров



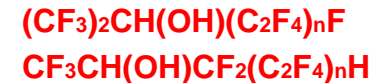
→ ТФЭ+фреон 114В2

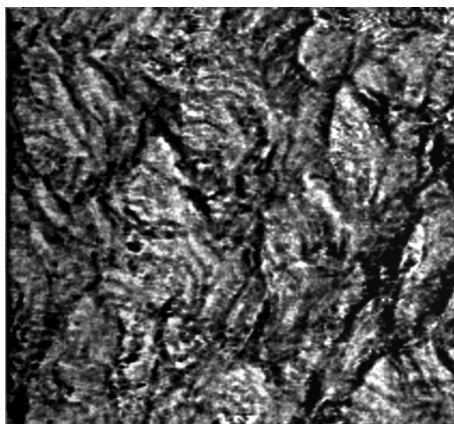
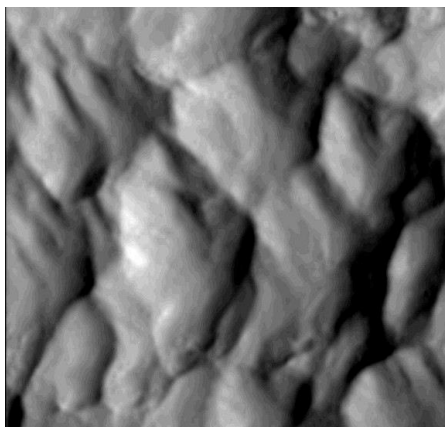


→ ТФЭ+ПФХБ

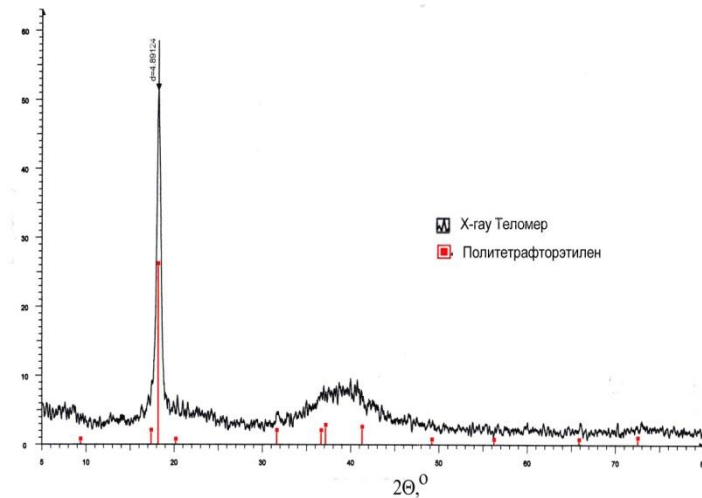


→ ТФЭ+ГФИП

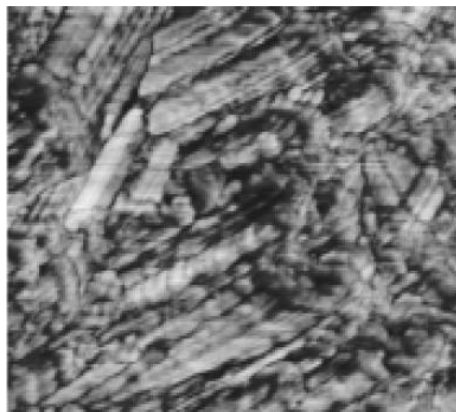
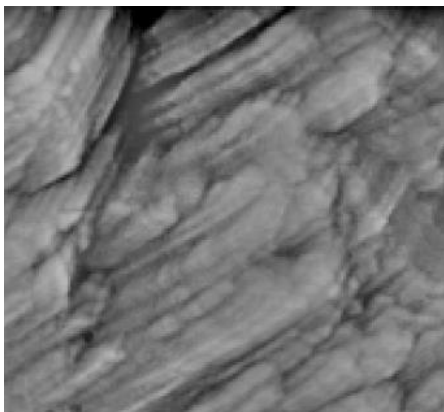




**АСМ-изображение теломерного покрытия из ацетона,  $n=3-10$**



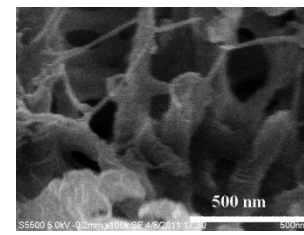
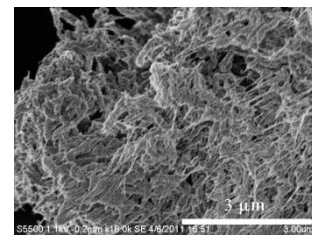
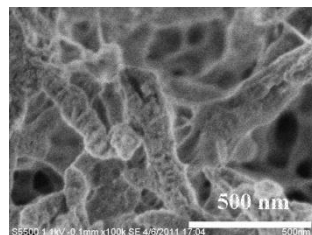
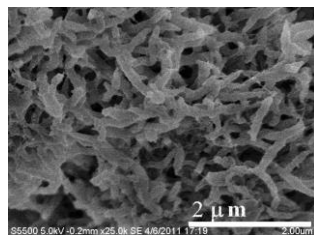
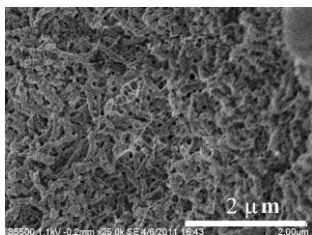
**Дифрактограмма порошкообразного продукта, полученного после высыхания теломерного раствора ТФЭ в ацетоне, точками обозначены положения кристаллических рефлексов для ПТФЭ, взятых из баз данных**



**АСМ-изображение поверхности фторопласта-4**

# Электронная сканирующая микроскопия образцов теломеров ТФЭ

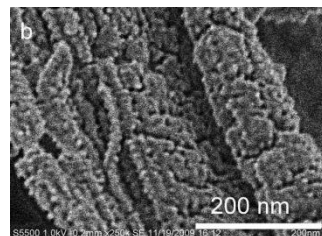
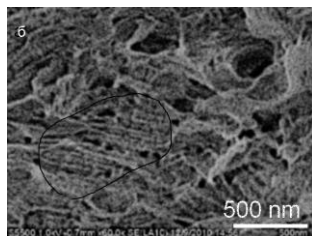
## 1,2- дибромтетрафторэтан C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (фреон-114B2), n~360



Сколы монолита, нанопибриллы диаметром  $80 \pm 120$  нм и длиной до 2 мкм.

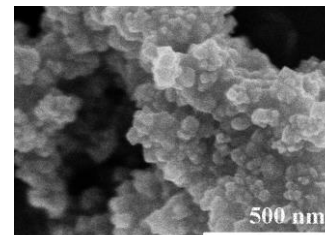
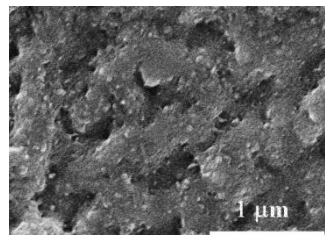
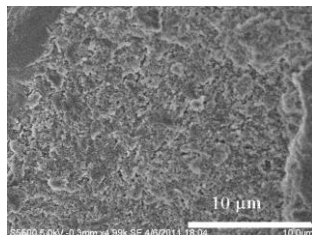
Корка монолита составлена из уплотненных областей, соединенных крейзами диаметром около 20 нм и длиной до 500 нм

## блочный фторопласт-4



Отличие образца теломера от Ф4 состоит в том, что в нём нанопибриллы изолированы одна от другой и разориентированы по разным направлениям, в то время как в Ф4 имеются обширные области их взаимно-параллельной упаковки.

## 1,2- дибромтетрафторэтан C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (фреон-114B2), n~120



Этот образец, в отличие от образца с n~ 360, имеет вид воскообразного вещества с вкраплениями наночастиц размерами 20-50 нм. В некоторых местах наночастицы собираются в крупные ассоциаты. В этом образце не наблюдается образование нанопибрилл и крейзов, характерных для ПТФЭ. Результаты этих исследований согласуются с выводами о более аморфной структуре теломера во фреоне с длиной n~120.

# ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

## Термогравиметрический анализ теломеров

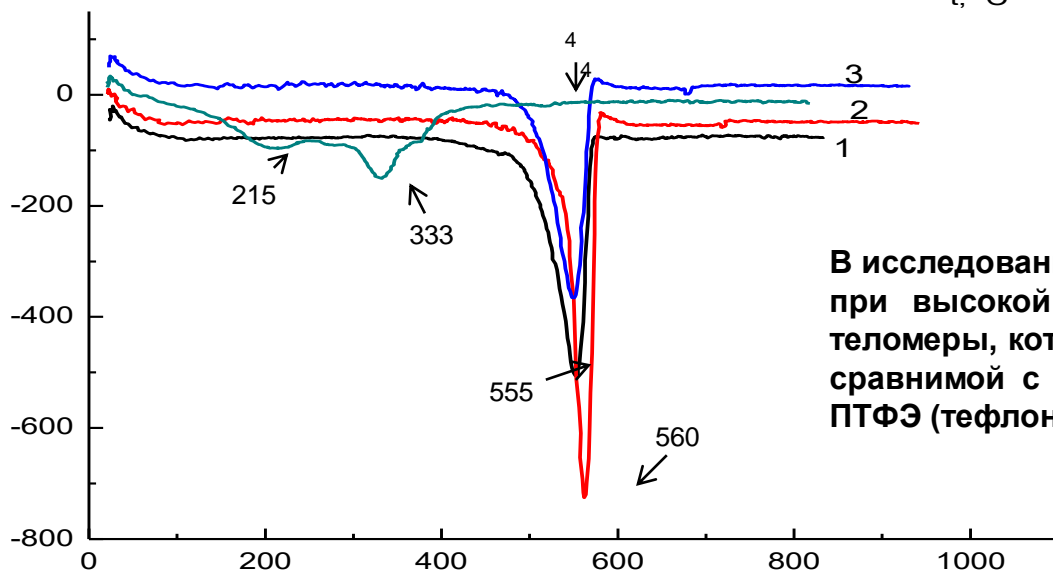
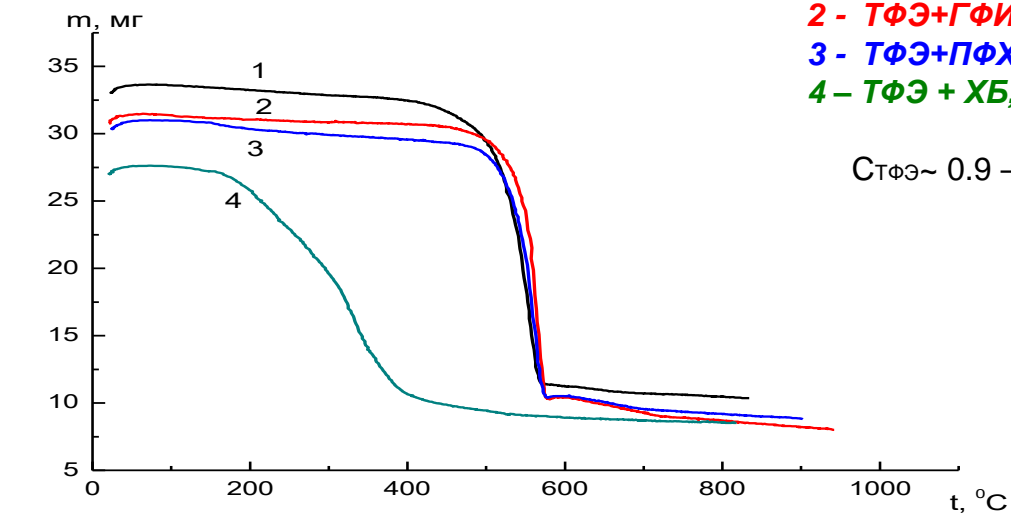
1 – ТФЭ+фреон 114В2, (n ~ 160)

2 – ТФЭ+ГФИП

3 – ТФЭ+ПФХБ, (n ~ 75)

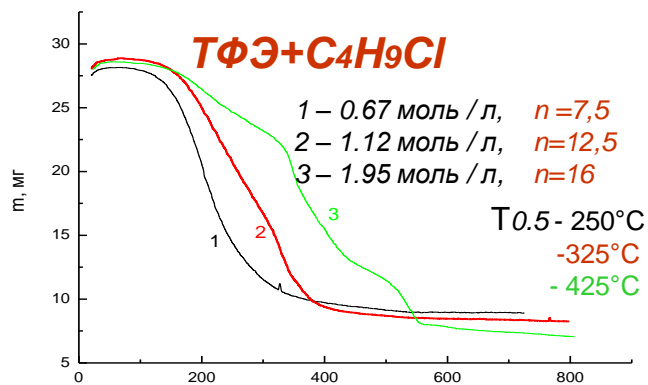
4 – ТФЭ + ХБ, (n ~ 13)

СтФЭ ~ 0.9 – 1.2 моль/л



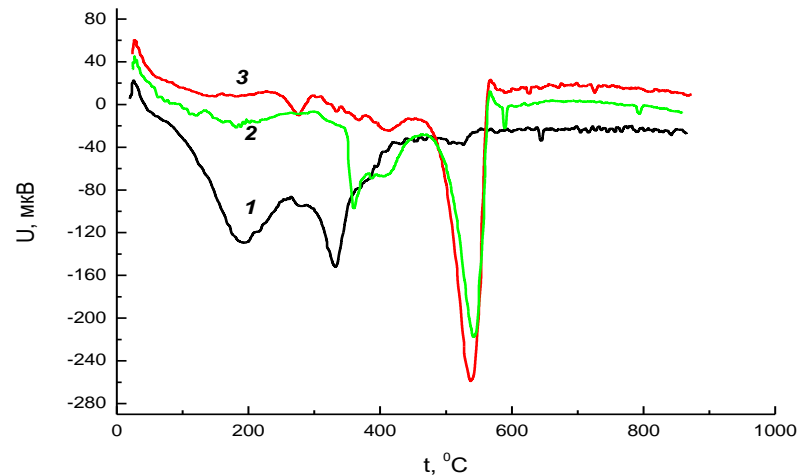
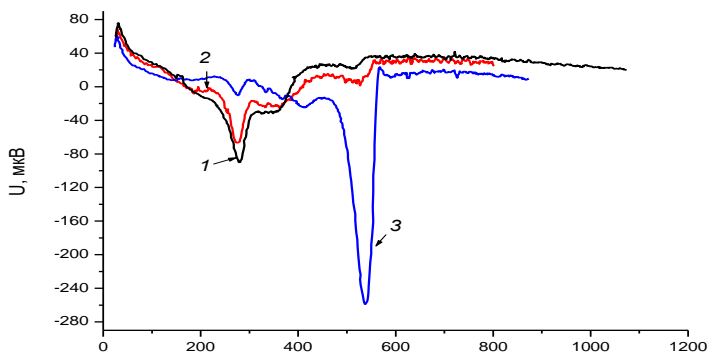
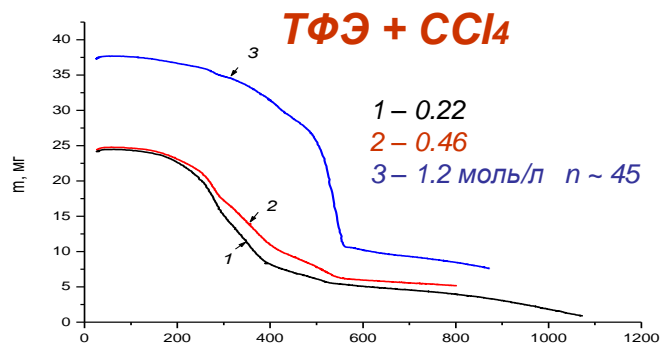
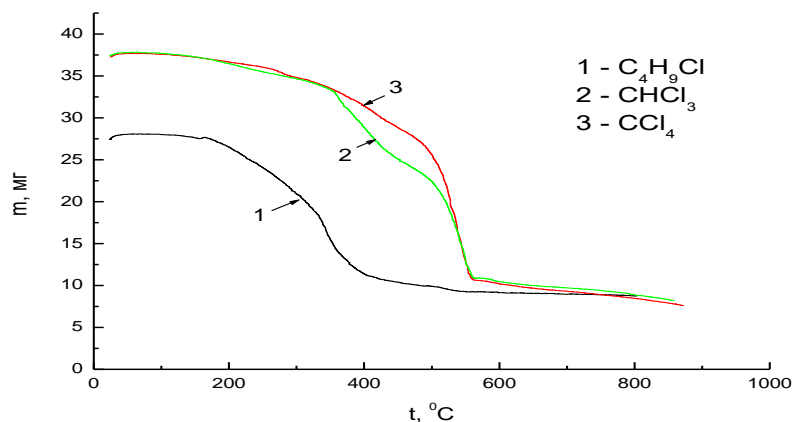
В исследованных фторсодержащих растворителях при высокой эффективности процесса получены теломеры, которые обладают термостабильностью, сравнимой с термостабильностью промышленного ПТФЭ (тефлон).

# Термогравиметрический анализ теломеров



ДТА теломеров ТФЭ в различных телогенах

С<sub>ТФЭ</sub> = 1.2 моль/л



Температуры разложения теломеров, полученных в растворах ССl<sub>4</sub>, СНСl<sub>3</sub>, СН<sub>2</sub>Сl<sub>2</sub>, близки к промышленному ПТФЭ (тефлон), что делает их перспективными для практического использования

Полученные растворы теломеров ТФЭ находят применение для создания

защитных гидрофобных, антифрикционных, термостойких покрытий на различные изделия,

получения фторопластовых смазок для уменьшения трения,

для создания различных функциональных нанокompозитов.

Жидкофазное состояние продукта не вызывает трудностей в создании покрытий и допускает использование традиционных способов (кистью, окунанием, пульверизатором).



где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>: H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl, Cl, Br, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Cl, Br, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub> и др. и др.  
n = 3 - 300.

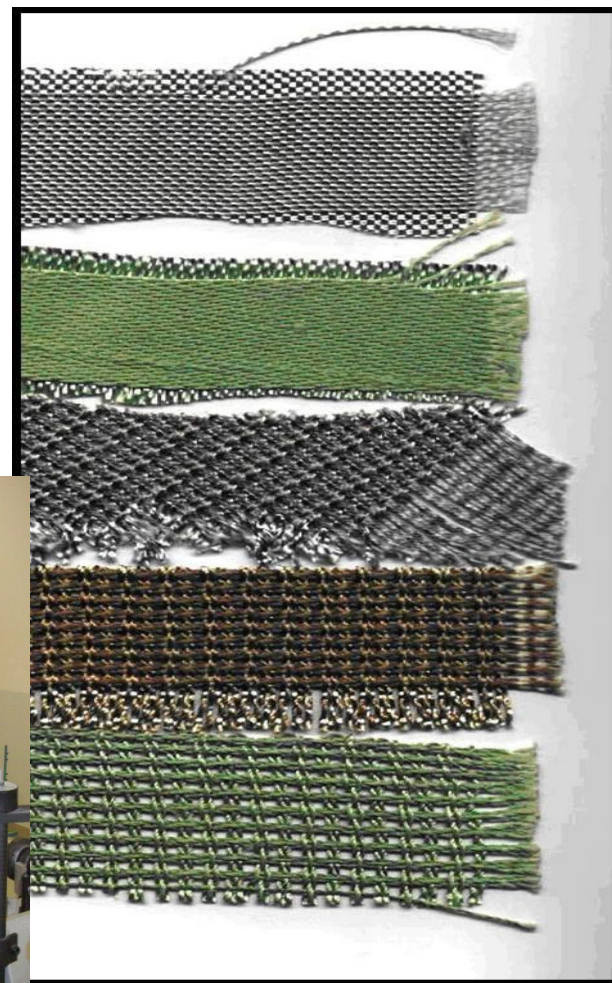




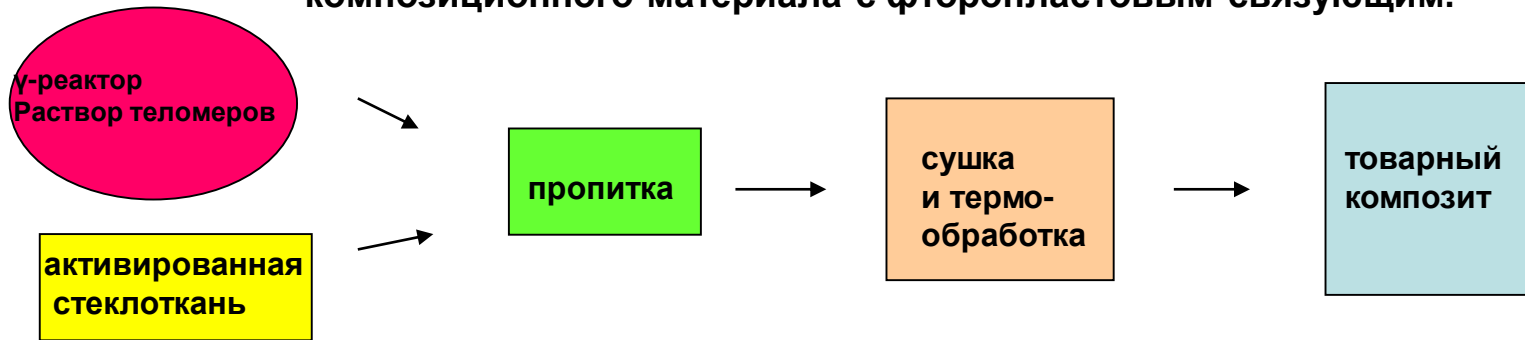
# Разработка научно-технических основ новой технологии получения стеклополимерного композиционного материала с фторопластовым связующим

## ОСНОВА – СТЕКЛОТКАНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ

*Полимерные композиционные материалы на основе стекловолоконистого (стеклотканого) наполнителя являются самым распространенным и востребованным видом в классе полимеркомпозитов (сырьевая доступность этого материала, его низкая стоимость, высокие прочностные характеристики, термо- и пожаростойкость, возможность выпуска стеклотканого материала в различных структурных формах ткацкой операции - использование полотняного, сетчатого, саржевого, сатинового, объемного жаккардового тканья и других типов переплетения нитей).*

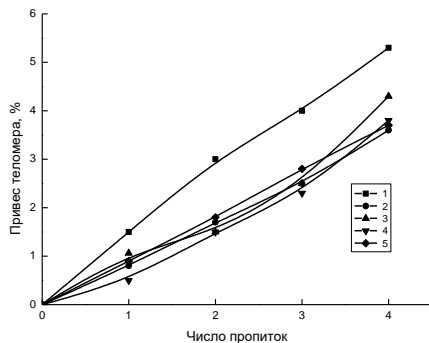


# Разработка научно-технических основ новой технологии получения стеклополимерного композиционного материала с фторопластовым связующим.

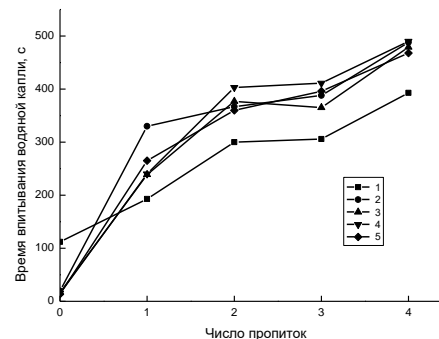


**Новый тип стеклотканного фторполимерного композита не имеет аналогов в мировой практике:**

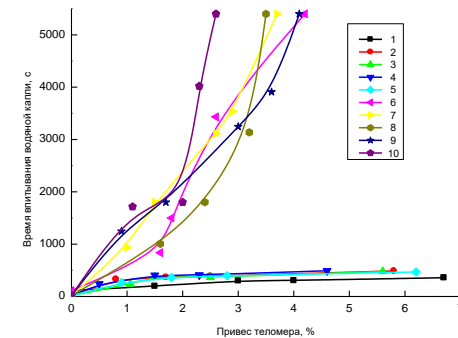
- при содержании дорогостоящего фторполимера на уровне всего в несколько процентов композит приобретает свойства тефлона по гидрофобности, термостойкости, устойчивости к воздействию агрессивных сред (существующие на рынке, весьма ограниченные по масштабам производства, стеклополимерные композиты с фторопластовым связующим содержат в своей структуре до 70-80% фторопласта!);
- предлагаемая технология характеризуется низкой себестоимостью производимого композита и простотой его изготовления (исключение из схемы производства дорогостоящих и энергозатратных традиционных для производств фторопластовых изделий операций спекания порошковых масс фторопласта).



**Зависимость привеса теломеров (мас.%) в образцах стеклоткани от числа пропиток.**  
Образцы подвергнуты предварительному травлению в 5% - ом растворе соляной кислоты: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20 мин. После нанесения теломеров образцы высушивались при 40-50 оС.



**Зависимость времени впитывания капли воды от числа пропиток.**



**Зависимость гидрофобности от содержания теломера в композите**  
Образцы 1-5 после нанесения теломеров высушены при 40-50 оС, 6-10 – подвергнуты термообработке при температуре 150оС в течение пяти минут. Образцы подвергнуты предварительному травлению в 5% - ом растворе соляной кислоты: 1,6 – 0; 2,7 – 5; 3,8 – 10; 4,9 – 15; 5,10 – 20 мин.



**Области возможного практического применения  
создаваемой технологии:**

- стеклотканые материалы со свойствами фторопласта;**
- гидрофобные ткани для покрытия временных сооружений;**
- физиологически инертные ткани для медицинских целей;**
- транспортные термически и химически стойкие материалы для пищевой промышленности;**
- армирующие стеклоткани для изготовления массивных изделий из фторопласта;**
- стойкие в агрессивных средах высоко производительные фильтровальные материалы.**

Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Куц П.П. и др. Разработка технологических основ изготовления стеклополимерных композиционных материалов с применением в качестве связующего олигомеров (теломеров) тетрафторэтилена, Доклады Академии Наук, т. 449, №1, с.55-59, 2013.

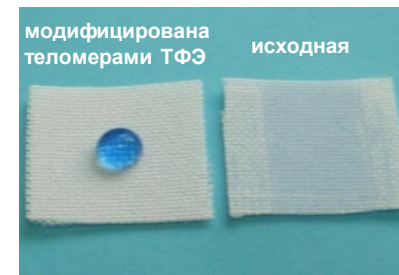
Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Куц, А.И. Большаков, В.В. Барелко. Радиационно-химический синтез и практическое применение теломеров тетрафторэтилена (неэнергетическое освоение ядерных технологий). Альтернативная энергетика и экология, 2014, №20, с. 74-85

В результате совместных исследований, проведенных в ИХР РАН (г. Иваново) и ИПХФ РАН (г. Черногоровка), установлено, что использование теломеров, в сочетании с предварительной активацией полиэфирной ткани (обработка плазмой низкого давления, химическая активация) и приема «истирающего» воздействия на фторполимерную пленку, обеспечивает придание полиэфирной ткани высокой ультрагидрофобности.

## Гидрофобные защитные покрытия

Сравнительная устойчивость эффекта гидрофобности на полиэфирных тканях к эксплуатационным воздействиям

Институт химии растворов, г Иваново



Капля воды на полиэфирной костюмной ткани

Число звеньев ТФЭ, n	Θ исходн., град.	Θ, град., после			Водопоглощение, %
		100 циклов истирания	5 стирок	5 химчисток	
5-6 ацетон	129 ± 3	131 ± 3	128 ± 3	132 ± 3	18.0
12-14 (хл.бутил+ацетон)	130 ± 3	134 ± 3	128 ± 3	130 ± 3	4.9
12-14 (хл. бутил)	130 ± 3	137 ± 3	123 ± 3	136 ± 3	13.0
<b>Nuva ТТН</b>	<b>132 ± 4</b>	<b>117 ± 4</b>	<b>108 ± 5</b>	<b>126 ± 5</b>	<b>12.0</b>

**Nuva ТТН** – используемый в промышленности высокоэффективный фторсодержащий препарата швейцарской фирмы Clariant.



**Для авиационной и ракетной, техники наряду с высокой прочностью, малым весом и других свойств конструкционных материалов, желательны полимерные композиты сочетающие в себе набор необходимых (требуемых) функциональных свойств: гидрофобность поверхности, антиобледенение, защита от молниевых разрядов, антистатическая защита, экранирование электромагнитных волн. Хорошо бы иметь это в одном универсальном полимерном композите.**

**Представлено 3 разработки**

- 1. Создание гидрофобного, электропроводящего полимерного наполнителя из стеклоткани с использованием окисленных углеродных нанотрубок и раствора теломеров ТФЭ.**
- 2. Проведение исследований по модифицированию покрытий с целью повышения их гидрофобности с применением теломерных растворов ТФЭ и вариации шероховатости поверхности покрытия порошком аэросила**  
**Слайд с указанием статьи.**
- 3. Модификация (гидрофобизация) кварцевого волокна, тугоплавких оксидных волокон и пористых керамических материалов на их основе с использованием радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ**

# Электропроводящие гидрофобные полимерные композиционные материалы на основе окисленных углеродных нанотрубок и теломеров ТФЭ.

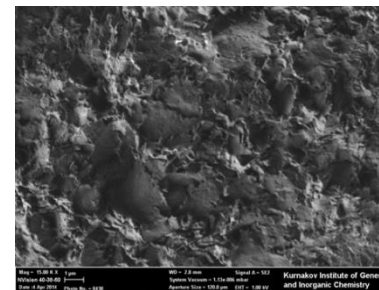
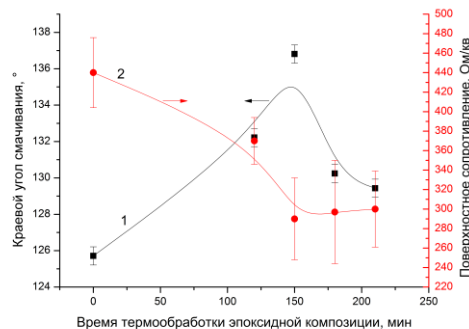
Получены гибридные полимерных композиционные материалы способом прессования препрегов, пропитанных эпоксидным связующим, содержащим углеродные нанотрубки, функционализированные в газовой фазе (УНТ-ФГФ), и теломеры ТФЭ.

- Предложен способ придания гидрофобных свойств поверхности прессованного пластика, который обеспечивает не только поверхностную, но и объемную гидрофобность (краевой угол смачивания капли воды достигает  $144.3^\circ$ ), а потому поверхностные повреждения не скажутся на водоотталкивающих свойствах материала.

- Величина удельного объемного сопротивления исследованного образца ГПКМ вдоль и поперек плоскости укладки армирующего наполнителя составляет 19 и  $6.7 \times 10^2$  Ом·см соответственно.

- Выявлено, что пластина ГПКМ толщиной 0.68 мм ослабляет на два порядка электромагнитное излучение в частотном диапазоне 27–34 ГГц. При этом доля отраженного излучения составляет 75–80 %.

Набор свойств, выявленный у созданного материала, свидетельствует о перспективности его практического применения.



Фотография капли на поверхности ГПКМ (а),

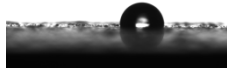
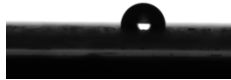
СЭМ фотографии поверхности ГПКМ (б) после удаления «жертвенного» слоя.

Каблов Е.Н., Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю., Бузник В.М., Куш П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Дьячкова Т.П. (с). Электропроводящие гидрофобные полимерные композиционные материалы на основе окисленных углеродных нанотрубок, модифицированных теломерами тетрафторэтилена. Российские нанотехнологии, т. 11, № 11-12, с. 88-94, 2016.

Патент РФ 2 586 149 (опубликовано: 10.06.2016, бюл. № 16) Способ получения слоистого пластика Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю., Бузник В.М., Соловьянчик Л.В., Ткачев А.Г., Дьячкова Т.П., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А.

## МОДИФИКАЦИЯ ФТОРСОПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ТЕЛОМЕРАМИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ГИДРОФОБНОСТИ

- Проведено модифицирование покрытий на основе лака ФП-5182 на основе сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида (Ф-32Л) и теломерных растворов ТФЭ с целью повышения их гидрофобности. Показано, что введение теломеров в состав фторсополимерного покрытия позволяет существенно повысить его гидрофобность.
- Выявлены оптимальные технологические условия модифицирования покрытия.
- Более предпочтительно покрытие с объемным наполнением теломера, поскольку повышается гидрофобность всего покрытия и не страшны механические повреждения поверхности покрытия.
- Максимальная гидрофобность покрытий в случае применения теломеров была достигнута за счет регулирования шероховатости поверхности.

N п/п	ЛКП	$\theta$ , град	Фотография капли $H_2O$ на поверхности образца
1	1 слой лака ФП-5182 с 3% А-175 + 1 слой теломера ТФЭ в пентафторхлорбензоле	97,1	
2	1 слой лака ФП-5182 с 5% А-300 + 1 слой теломера ТФЭ в пентафторхлорбензоле	100,4	

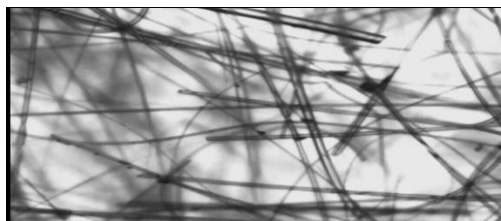
# Гидрофобизация высокопористых теплозащитных керамических материалов на основе кварцевых волокон с использованием фторполимеров.

Высокопористые теплозащитные и теплоизоляционные материалы на основе кварцевых волокон имеют низкую удельную плотность и теплопроводность, могут длительно эксплуатироваться при температуре до 1200 С, поэтому широко востребованы в различных отраслях промышленности и в конструкциях сложных технических систем и сооружений, используемых в экстремальных условиях.

Недостатком этих материалов является гидрофильность, обусловленная химическим составом волокон и высокоразвитой пористой структурой, что сильно ограничивает их применение в условиях, характеризующихся повышенной влажностью. Присутствие воды в межволоконном пространстве материалов, в частности марок ТКВ (тонкое кварцевое волокно) и ТЗМК-10 аннулирует их высокие тепло-, звукоизоляционные и эксплуатационные свойства, а при низких температурах приводит к их разрушению.



ТЗМК -10



ТКВ 99.9 % SiO<sub>2</sub>

прозрачное кварцевое стекло  
повышенного качества SiO<sub>2</sub> до 99,9%  
(ТУ 21-РСФСР-305-82).  
Средний диаметр волокна 1 - 3 мкм.

Использованные теломеры ТФЭ  $R_1-(CF_2-CF_2)_nR_2$

*1. Теломеры с различной длиной цепи*

Телогены:

ацетон, n~15-20,

хлористый бутил n~ 8-15,

пентафторхлорбензол n~ 50

*2. Теломеры с активными концевыми группами*

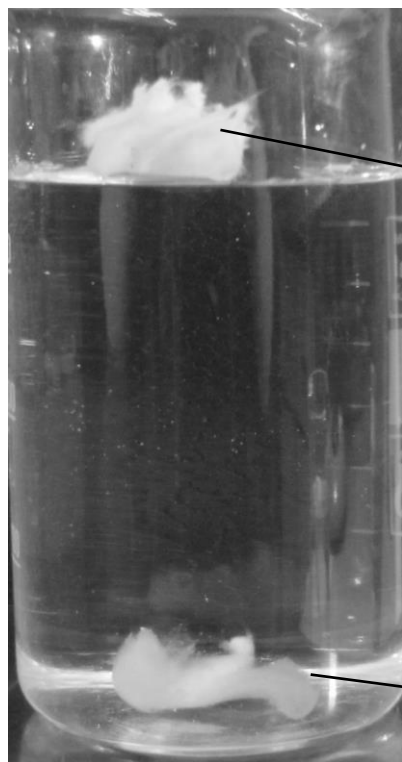
Телогены:

фреон 113+этанол (ОН)

фреон 113+ аммиак (NH<sub>2</sub>)

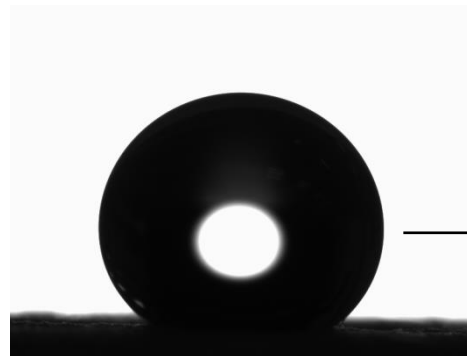
триметилхлорсилан (Cl и (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)

Теломеры ТФЭ с активными ОН и NH<sub>2</sub> группами были использованы для гидрофобизации высокопористых материалов на основе кварцевых волокон (ТКВ и ТЗМК-10). Получены образцы гидрофобного ТЗМК-10 и ТКВ. **Водопоглощение образцов ТЗМК-10 уменьшается на 2 порядка, а краевые углы смачивания достигают 100 и 140° для теломеров с ОН и NH<sub>2</sub> группами.**



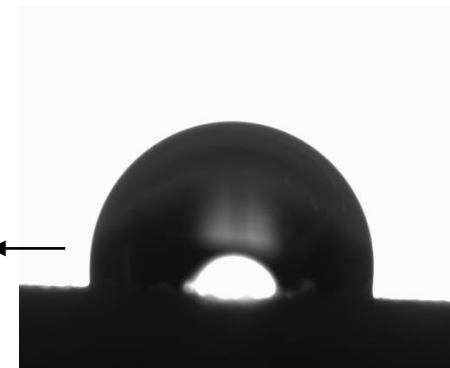
Гидрофобное  
кварцевое  
волокно

Исходное  
волокно



ТЗМК-10 +  
теломеры ТФЭ  
с NH<sub>2</sub> группами

ТЗМК-10 +  
теломеры ТФЭ с  
ОН- группами



**Полученные гидрофобные материалы (ТЗМК-10, ТКВ, кремнеземные и алюмоборосиликатные стеклоткани), обладая высокой гидрофобностью, устойчивостью к агрессивным средам, термостабильностью могут найти применение в экстремальных климатических условиях Арктики.**

# Разработка новых способов формирования защитных композиционных покрытий на металлические поверхности с использованием радиационно-синтезированных теломерных растворов ТФЭ и плазменного электролитического оксидирования (ПЭО)

**ИХ ДВО РАН, г. Владивосток**

Представлен способ формирования защитных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8 методом ПЭО с применением растворов теломеров ТФЭ в ЭА, фреоне 113 и ПФХБ.

Установлено, что тип растворителя влияет на морфологическое строение композиционного покрытия и, следовательно, на его свойства.

Сформированные композиционные покрытия **на 4 и 2 порядка** снижают токи коррозии в сравнении с металлом без покрытия и базовым ПЭО-покрытием, соответственно. Наилучшими антикоррозионными свойствами обладают покрытия, полученные с использованием раствора ТФЭ в пентафторхлорбензоле.

Внедрение фторполимерной компоненты в состав покрытий существенно улучшает трибологические характеристики изделий из магниевого сплава МА8, снижая износ покрытия **в 2–82** раза (в зависимости от вида раствора теломера ТФЭ) в сравнении с материалом без покрытия. Наиболее износостойким оказалось композиционное покрытие, созданное с использованием теломеров ТФЭ во фреоне 113, имеющих наибольшую длину полимерной цепи.

Все исследуемые композиционные покрытия являются гидрофобными. Наименьшей смачиваемостью отличается покрытие, полученное с использованием теломерного раствора ТФЭ в этилацетате. Для такого покрытия значение контактного угла достигает **142°**.

**Композиты с полученными свойствами могут найти применение в экстремальных климатических условиях Арктики (низкие температуры, перепад температур, влажность, оледенение), автомобилестроении, авиастроении, создании высокотехнологичных изделий медицинского назначения**

- Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Кириухин Д.П., Бузник В.М., Кичигина Г.А., Куш П.П. Композиционные покрытия, формируемые с использованием плазменного электролитического оксидирования и теломерных растворов тетрафторэтилена. Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 8.

- S.V.Gnedenkov, S.L.Sinebryukhov, D.V.Mashtalyar, K.V.Nadaraia, D.P.Kiryukhin, [G.A.Kichigina](#), [P.P.Kushch](#), [V.M.Buznik](#) Composite coatings formed on the PEO-layers with the use of solutions of tetrafluoroethylene telomers // [Surface and Coatings Technology](#). 2018. **V. 346**. P. 53-62.

- K.V. Nadaraia, S.N. Suchkov, I.M. Imshinetskiy et al., New superhydrophobic composite coatings on Mg-Mn-Ce magnesium alloy, Journal of Magnesium and Alloys, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.03.006>



# Модификация антифрикционных эпоксидных углепластиков

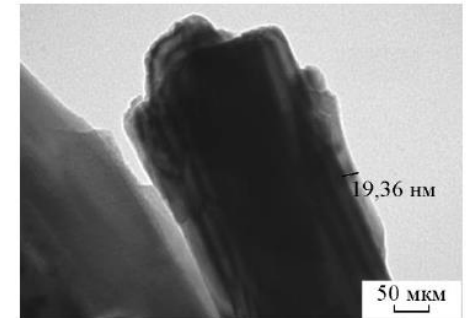
Разработана технология модификации антифрикционных эпоксидных углепластиков методом нанесения пленки теломеров ТФЭ на углеродную ткань. Для модифицирования были использованы углепластики, полученные из армирующей ткани и связующего по традиционной технологии.

Установлено, что модификация углепластика теломерами ТФЭ приводит к изменению его износостойкости по сравнению с исходным материалом. Полученный материал демонстрирует повышенную износостойкость при использовании его в паре со сталью ШХ15.

Проведенные исследования дают основание полагать, что износостойкость углепластиков, модифицированных теломерами ТФЭ, практически не зависит от ориентации волокон. Это делает разработанную технологию получения модифицированных углепластиков перспективной для их применения, в том числе, с параллельной ориентацией волокон, в подшипниках, работающих в водной среде.

С использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии доказано образование сплошной фторполимерной пленки толщиной от 10 до 1000 нм в зависимости от исходной концентрации теломера в растворе.

Продемонстрирована практическая возможность использования растворов теломеров ТФЭ для создания тонких трибологических покрытий на поверхности углеродных волокон



ПЭМ изображения углеродного волокна модифицированного теломерами ТФЭ

1. Мерзин А.М., Морозов А.В., Сачек Б.Я., Горячева И.Г., Кирюхин Д.П., Бирюкова М.И., Бузник В.М., Анисимов А.И., Лишевич И.В., Бахарева В.Е. Трибологические характеристики эпоксидных углепластиков, модифицированных раствором теломеров тетрафторэтилена. // Трение и износ. 2013. Т. 34. №5. С. 483-489.
2. Бирюкова М.И., Юрков Г.Ю., Кирюхин Д.П., Ашмарин А.А., Кондрашов С.В. Модифицирование углеродных волокон теломерными растворами тетрафторэтилена. // Перспективные материалы. 2014, №5, с. 49-53.

# Получение композитов ZnO/ПТФЭ

## ПТФЭ

Теломер  
ПТФЭ

Коллоидный  
раствор ZnO

100-150°C,  
5-15 минут

Композит  
ZnO/ПТФЭ

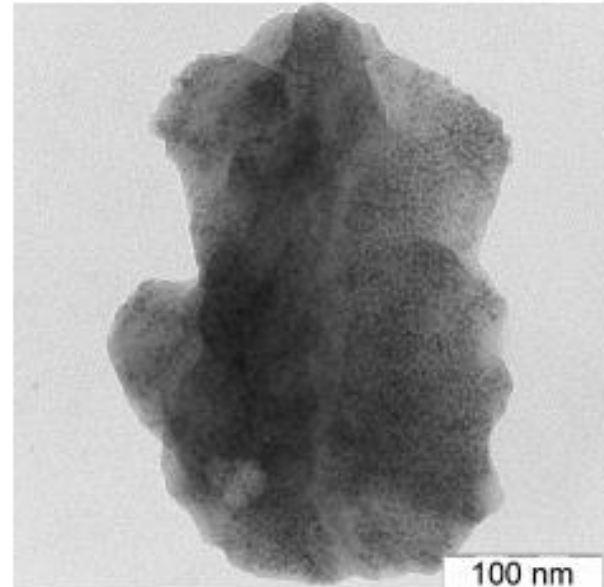
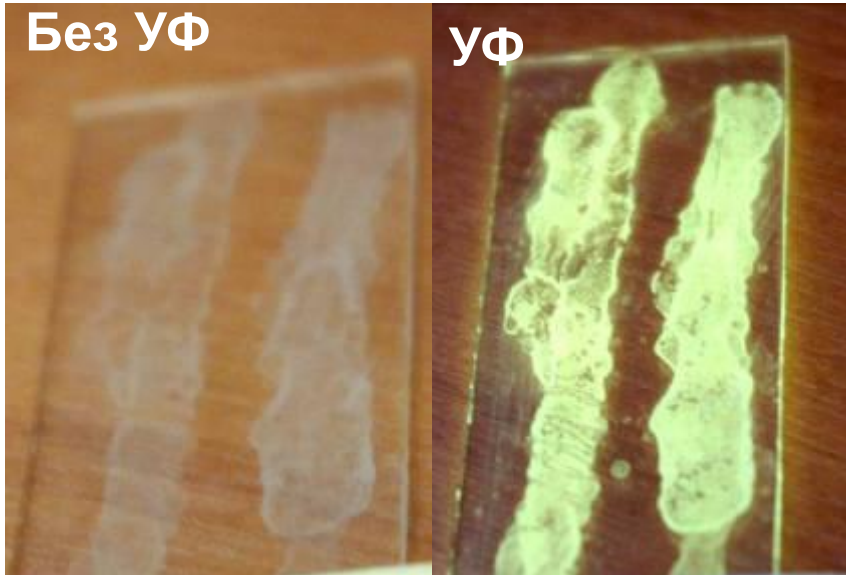


Рис. 20. Микрофотография композита ZnO/ПТФЭ.

Без УФ

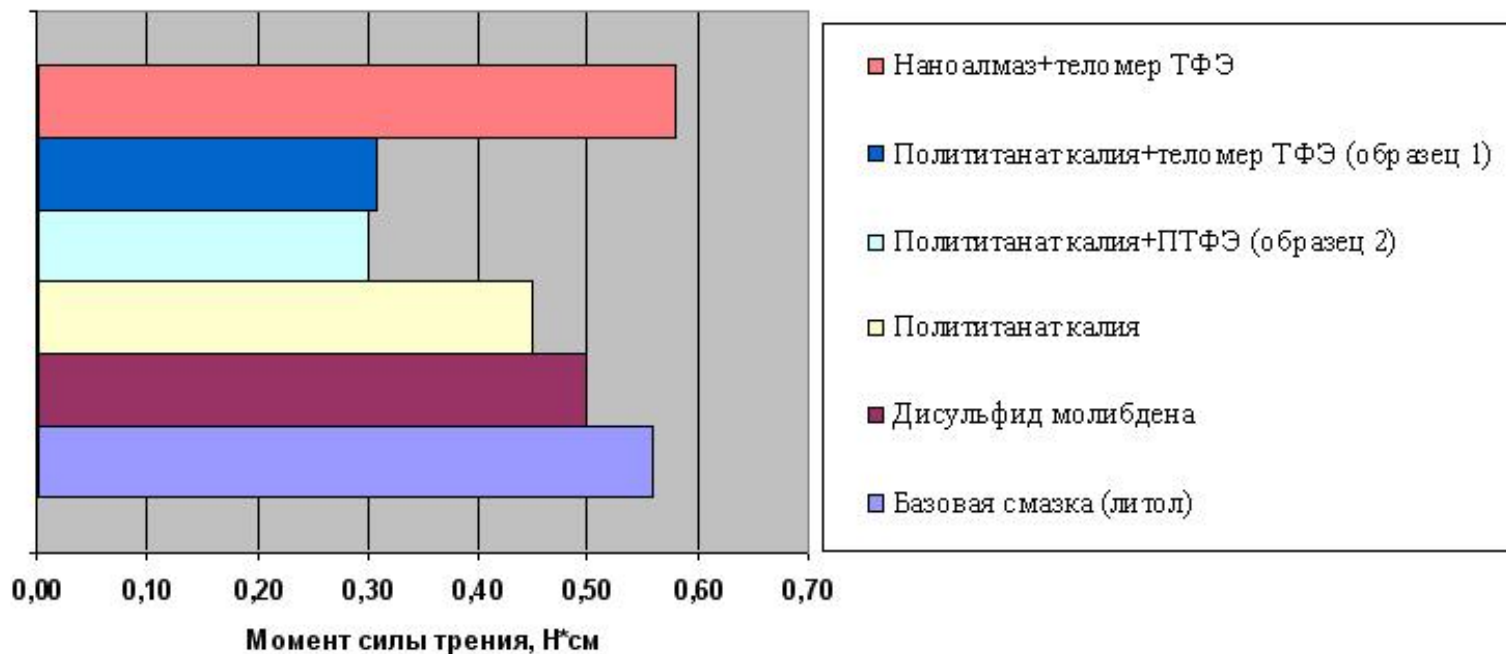
УФ



С использованием коллоидных растворов ZnO получены композитные материалы ZnO/ПТФЭ, характеризующиеся интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра.

Эти материалы могут найти применение, например, в качестве люминесцентных маркеров для защиты от фальсификации и выявления контрафакта.

На основе полититаната калия и теломеров тетрафторэтилена получен новый композиционный наноструктурированный материал трибологического назначения, который может быть успешно применен в качестве присадки к смазочным маслам для уменьшения модуля силы трения.



#### Трибологические свойства полученных композиционных материалов и стандартных смазок.

Добавление обработанного теломерами полититаната калия (3 мас.%) к базовой смазке литол-24 приводит к уменьшению модуля силы трения на 45% по сравнению с исходной смазкой. Это в 2 раза больше, по сравнению с аналогичной смазкой с добавлением сульфида молибдена, традиционно используемого в качестве антифрикционного компонента. Таким образом, новый композиционный наноструктурированный материал может быть успешно применен в качестве присадки к смазочным маслам.

# Антифрикционные покрытия на режущие инструменты

Исследовались дисковые пилы с нанесением тонкослойного покрытия (5 мкм) из теломеров ТФЭ. При продольном резании сосновой заготовки со скоростью вращения 3500 об/мин снимались следующие параметры:

- усилия резания при разных скоростях подачи
- потребляемая мощность резания
- температура и деформация пилы во время резания

Испытания показали:

1. Усилие резания пилой с покрытием по сравнению с исходной (без покрытия) уменьшилось в 2-3 раза.
2. Исходная пила через 10-15 сек перегревалась до высокой температуры 300 С. Пила с покрытием практически не нагревалась и без изменений непрерывно эксплуатировалась 8 часов.
3. Ширина реза оказалась равной ширине пилы. Плоскость реза была светлой без следов ожога.
4. Испытанная пила была передана в рабочий цех для фрезеровки щелевых каналов глубиной 50-60 мм и интенсивно эксплуатировалась 5 месяцев.
5. Качество реза соответствовало обработке шлифовальной шкуркой.

Выводы:

1. Использование покрытия пил обеспечивает уменьшение энергозатрат как минимум в 2-3 раза при резании и, возможно, фрезировании древесины.
2. В 2-3 раза возрастает возможность увеличения скорости подачи материала и, следовательно, производительности труда.
3. Значительно повышается качество пиломатериалов, при этом не требуется использование чистовой обработки.



# ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ РАСТВОРАМИ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

(совместные работы с Мытищинским филиалом МГТУ им. Н.Э. Баумана (141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская д. 1.))

Цель настоящей работы заключалась в изучении поверхностной модификации целлюлозосодержащих материалов (древесный шпон, бумага) растворами теломеров ТФЭ.

В работе использовали образцы бумаги писчей плотностью 80 г/м<sup>2</sup>, толщиной 0,1 мм, бумаги газетной толщиной 0,07 мм, древесный шпон (буковый, сосновый, березовый) толщиной 0,5 мм.

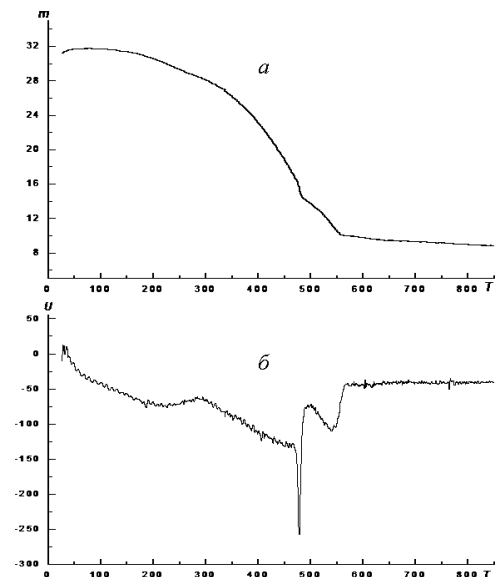
Для поверхностной модификации применяли растворы теломеров ТФЭ (Ф-4) со средней молекулярной массой 1500, полученные радиационным  $\gamma$ -облучением раствора мономера в ацетоне.

Разрывную прочность при растяжении изучали с использованием разрывной машины Instron 3369 (США).

Состав экстрагируемых компонентов определяли на газовом хроматографе 7890А с капиллярной колонкой HP-Innowax (диаметр - 0,2 мм, длина - 30 м, толщина слоя неподвижной фазы - 0,33 мкм) с пламенно-ионизационным детектором и колонкой HP-5MS (диаметр - 0,25 мм, длина - 30 м, толщина слоя неподвижной фазы - 0,25 мкм) с масс-селективным детектором 5975С VLMSD (USA).

Температурную огнестойкость материалов испытывали применяя пламень горелки на расстоянии 5 см от поверхности образцов в течение 10 с, с визуальной регистрацией начала поверхностных изменений.

Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) образцов теломеров проводили на дериватографе «Q 1500D» в стандартных корундовых открытых тиглях.



Кривые ТГ (а) и ДТГ (б) образца теломера, полученного в реакторе

Таблица 1. Предел прочности при растяжении древесины и бумаги, Мпа

Наименование	Исходный материал	Обработка теломером Ф-4	Увеличение прочности, %
<i>Растяжение вдоль волокон</i>			
Сосна	103±11	145±15	<b>40</b>
Бук	140±16	162±16	<b>16</b>
Береза	136±18	148±15	<b>9</b>
<i>Растяжение поперек волокон</i>			
Сосна	5±1	6±2	<b>20</b>
Бук	7±2	9±2	<b>28</b>
Береза	6±1	7±2	<b>17</b>
<i>Растяжение вдоль полотна</i>			
Бумага писчая	13±2	17±5	<b>31</b>
Бумага газетная	16±4	23±5	<b>44</b>
<i>Растяжение поперек полотна</i>			
Бумага писчая	12±2	15±5	<b>25</b>
Бумага газетная	15±4	20±4	<b>33</b>

Таблица 2. Количество экстрагируемых веществ и огнестойкость древесины и бумаги

Наименование	Исходный материал	Обработка теломером Ф-4
<i>Количество экстрагируемых веществ, % от исходной массы</i>		
Сосна	12±2	5,0±0,3
Бук	8±1	2,0±0,1
Береза	7±1	3,0±0,1
Бумага писчая	2,0±0,1	1,0±0,1
Бумага газетная	4,0±0,2	1,0±0,1
<i>Температурная огнестойкость материалов, °С</i>		
Сосна	135±15	165±18
Бук	148±18	177±20
Береза	130±15	170±16
Бумага писчая	119±10	149±15
Бумага газетная	138±15	167±15

## Выводы

1. Проведена модификация целлюлозосодержащих материалов (древесный шпон и бумага) растворами радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ (Ф-4). Изучены изменения физико-механических свойств обработанных и необработанных материалов.
2. Показано, что обработка раствором теломеров ТФЭ образцов шпона сосны, бука и березы приводит к увеличению предела прочности при растяжении вдоль волокон на 40, 16 и 9%, соответственно, а бумаги на 30-40%.
3. Нанесение защитной поверхностной пленки из теломеров ТФЭ на шпон и бумагу снижает возможные потери веществ в экстракт, повышает химическую устойчивость материалов, а также меняет химический состав экстрагируемой композиции.
4. Нанесение фторполимерного покрытия увеличивает огнестойкость материалов на 20–50оС
5. Улучшение физико-механических и химических свойств целлюлозосодержащих природных материалов свидетельствует о целесообразности применения теломеров ТФЭ для их модифицирования.

- А.Н. Иванкин, В.Г. Санаев, Г.А. Горбачева, А.К. Агеев, Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Куш [Модификация свойств природных целлюлозосодержащих композиционных материалов фторсополимерами и теломерами тетрафторэтилена](#) // Известия вузов. Лесной журнал. 2018. №2, С. 122-132.

- [Горбачева Г.А.](#), [Зарубина А.Н.](#), [Сашина Д.О.](#), [Султанова А.Ф.](#), [Иванкин А.Н.](#), Скуратов Н.В., [Кичигина Г.А.](#), [Куш П.П.](#), [Кирюхин Д.П.](#), [Санаев В.Г.](#) Композиты на основе латексов и теломеров тетрафторэтилена для покрытий древесных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 6. С. 20–25.

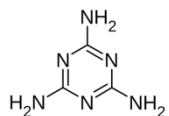
- Г. А. Горбачева, А. Н. Иванкин, В. Г. Санаев, А.К. Агеев, Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, Э. Р. Бадамшина. Поверхностная модификация целлюлозосодержащих материалов растворами теломеров тетрафторэтилена. Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 8. С.



# Новые гидрофобные материалы на основе меламиновой губки и теломеров ТФЭ

С использованием радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) и меламиновой губки (МГ) получены гидрофобные материалы. Теломер может существовать в двух разных состояниях в пространственной сетке МГ: сильно связанной и слабосвязанной фракциях. Слабосвязанная фракция может быть удалена механически, сильно связанная остается на поверхности МГ даже после нескольких обработок растворителями, обеспечивая стабильность гидрофобных свойств губки. Показано, что обработка растворами теломеров тетрафторэтилена, позволяет придать гидрофильному материалу высокогидрофобное состояние, характеризующееся краевым углом смачивания водой порядка 135-140°.

- Kiryukhin, DP; Kichigina, GA; Kushch, P. P.; Kabachkov, E. N.; Baskakov, S.A; Shul'ga, Yu.M. New Hydrophobic Materials Based on Radiation-Synthesized Telomers of Tetrafluoroethylene and Melamine Sponge. // [Russian Journal of General Chemistry](#), 2022. V. 92. No 3. P.518-525.
- Шульга Ю.М., Кабачков Е.Н., Корепанов В.И., Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Баскаков С.А. Гидрофобизация меламиновых губок с использованием радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена // *Химия высоких энергий*. 2022. Т.56. № 2. С. 130



**Теломеры ТФЭ**

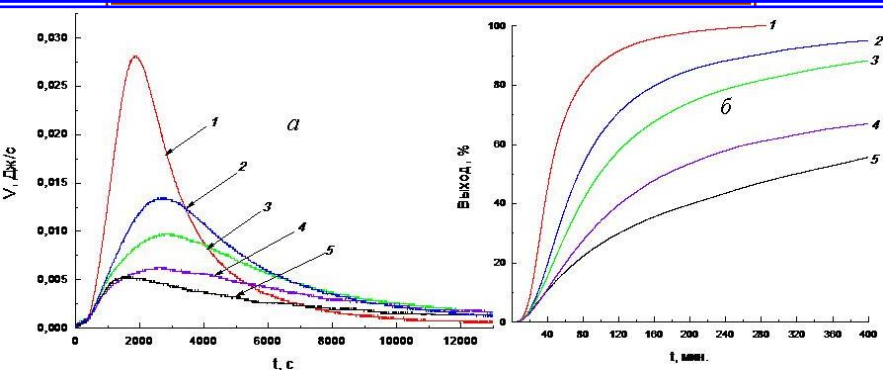
**МГ**

**Пропитка**

**Высушивание**

**Гидрофобный материал**

## Кинетика радиационной теломеризации ТФЭ во фреоне 113+NH3



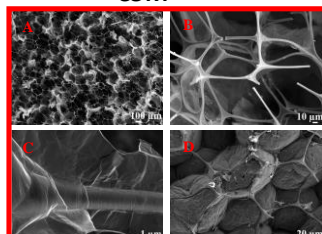
Теломеры А(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>В: А,В -C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Cl, H, NH<sub>2</sub>, n~30-40

№ п/п	Растворитель	Кол-во пропиток	Δm, %	Θ, °
1	ацетон	1	100	135.4
2	ацетон	3	151.8	140.3
3	фреон 113+ NH <sub>3</sub>	1	52	136.8
4	фреон 113+ NH <sub>3</sub>	2	192.6	135.7



РФЭС

СЭМ



КР-спектры

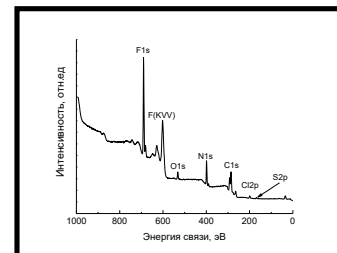
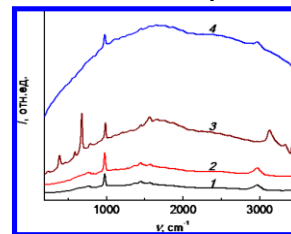
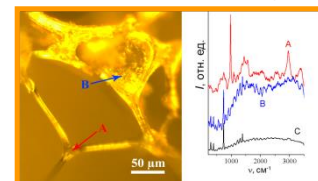
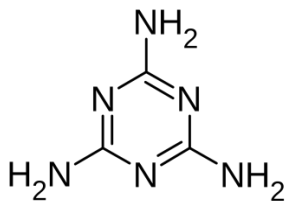


Фото МГ +КР спектр



Получены новые гидрофобные материалы на основе МГ и теломеров ТФЭ с эксплуатационными характеристиками, позволяющими существенно расширить возможности их практического применения, в том числе для удаления масел и органических растворителей из воды.

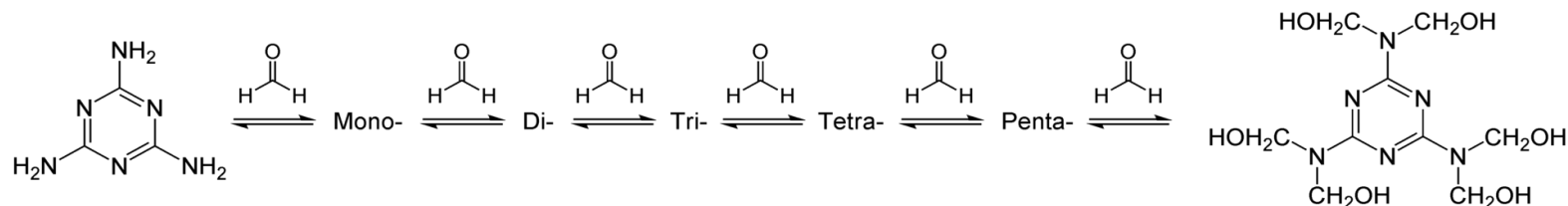




**Меламин**

(1,3,5-триазин-2,4,6-триамин)

Большая часть производимого меламин используется в производстве меламин-формальдегидных смол, относимых к группе [аминопластов](#), которые получают поликонденсацией меламин с формальдегидом в слабощелочной среде (pH 7,8—8,5), при этом на начальной стадии происходит гидроксиметилирование меламин по аминогруппам, с образованием метилольных производных различной степени замещения (вплоть до гексаметилолмеламин):



Гидроксиметилированные производные далее реагируют со свободными аминогруппами меламин и метилолмеламинов с образованием метиленовых мостиков. В результате образуются термореактивные олигомеры при нагревании либо в присутствии каталитических количеств кислот.

Меламин-формальдегидные смолы применяются как в составе полимерных композиций ([клеи](#), [лаки](#)), в качестве связующего полимера для пресс-композиций с различными наполнителями (целлюлоза, стекловолокно, древесная мука) и в качестве пластификаторов бетона, так и в качестве конструкционного материала для производства готовых изделий и [пенопластов](#) ([вспененный меламин](#)).

Меламиновая губка, полученная в результате вспенивания меламиноформальдегидной смолы, благодаря необычной сетчатой структуре и свойствам хорошо впитывает и смывает загрязнения и имеет ярко выраженные абразивные характеристики. **Гидрофобные меламиновые губки (МГ) являются эффективными материалами для удаления масел и органических растворителей из воды. Область применения меламиновых губок можно существенно расширить путем их гидрофобизации.**

Для создания гидрофобных и супергидрофобных покрытий на поверхности различных материалов активно используются фторорганические соединения. В связи с этим определенный интерес вызывает возможность применения для этих целей теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ).



## **Фторполимерные покрытия порошковых наполнителей — компонентов энергетических композитов**

Одной из проблем при создании высокоэффективных энергетических композитов является высокая гигроскопичность и чувствительность к механическим воздействиям некоторых наполнителей.

Разработан способ нанесения покрытий на основе теломеров ТФЭ, позволяющий создавать равномерные покрытия и повысить гидрофобность таких наполнителей как аммиачная селитра, АДНА и др. Нанесение фторполимерного покрытия из теломеров ТФЭ на Al позволило снизить чувствительность энергетических композитов на основе ПХА к трению в два раза.

Наряду с решением проблемы безопасности за счет покрытия, снижающего коэффициент трения, были улучшены технологические, в частности реологические и эксплуатационные свойства энергетических композитов.

Таким образом, модификация поверхности порошковых наполнителей политетрафторэтиленом с использованием растворов фторсодержащих теломеров позволяет получать энергетические материалы с необходимым комплексом ценных свойств.

Ганина Л.В., Кирюхин Д.П., Гаранин В.А., Ганин Ю.В., Михайлов Ю.М. Фторполимерные покрытия порошковых наполнителей – компонентов энергетических композитов.

*Энергетические конденсированные системы. Материалы VI Всероссийской конференции к 100-летию со дня рождения академика Б.П. Жукова. 14-17 ноября 2012 г. Черноголовка-Дзержинский, 2012 г., С. 142-143.*

## **Перспективные направления использования теломеров ТФЭ**

**1. Новая технология изготовления стеклополимерных композиционных материалов**

**2. Физико-химические основы и технологии придания полиэфирным текстильным материалам высокой степени гидрофобности (ИХР РАН, г. Иваново)**

**3. Модифицирование эпоксидного углепластика (Институт механики РАН, г. Москва)**

**4. Новые функциональные нанокompозитные материалы ZnO/ПТФЭ и CeO<sub>2</sub>/ПТФЭ с равномерным распределением частиц наполнителя в матрице (ИОНХ РАН, г. Москва)**

**5. Новый композиционный материал трибологического назначения на основе полититаната калия и теломеров ТФЭ**

**6. Использование фторсодержащих теломеров для создания антифрикционных покрытий на металлических режущих инструментах (пилы, фрезы и т.д.)**

**7. Модификация свойств природных целлюлозосодержащих (в том числе, из стебля борщевика Сосновского) композиционных материалов теломерами ТФЭ (Мытищинский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана)**

**8. Формирования защитных композиционных покрытий на металлах и сплавах с использованием плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) и теломерных растворов ТФЭ (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток)**

**9. Получение функциональных гибридных полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих, функционализированных нанотрубок и теломер ТФЭ для авиационной и ракетной техники (ВИАМ, г. Москва)**

**10. Проведение исследований по модифицированию покрытий для авиации с целью повышения их гидрофобности с применением теломерных растворов ТФЭ и вариации шероховатости поверхности покрытия порошком аэросила (ВИАМ, г. Москва)**

**11. Модификация (гидрофобизация) кварцевого волокна, тугоплавких оксидных волокон и пористых керамических материалов (ТЗМК-10) на их основе с использованием радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ (ВИАМ, г. Москва)**

**12. Новые гидрофобные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, позволяющие существенно расширить возможности практического применения меламиновых губок**

**13. Синтез новых теломеров ТФЭ с перфторированными концевыми функциональными звеньями.**

**14. Модификация высокоэффективных энергетических композитов**

## Патенты по теломерам ТФЭ

1. А.С. №665747 с приоритетом от 2.08.1976.

Способ получения теломеров тетрафторэтилена.

Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И.

2. Патент РФ 2381237, 2010.

Фтортеломеры алкилкетонов, способы их получения (варианты) и способ получения функциональных покрытий на их основе.

Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М.

3. Свидетельство на товарный знак (обслуживание) №351414. «ЧЕРФЛОН®», приоритет 05 марта 2007 г.

4. Патент РФ 2506224. Б.И №4. 2014.

Способ получения металл-полимерного композиционного материала для радиотехнической аппаратуры.

Юрков Г.Ю., Фионов А С., Колесов В.В., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Таратанов Н. А., Бирюкова М. И.

5. Патент РФ 2556111. Б.И. 2015.

Способ получения антифрикционного материала.

Гоффман В. Г., Кирюхин Д.П., Юрков Г.Ю., Третьяченко Е.В., Гороховский А.В., Бузник В.М.

6. Патент РФ 2 577 053 (опубликовано: 02.10. 2016, бюл. № 7).

Стеклополимерный композиционный материал и способ его изготовления.

Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Куц П.П., Кичигина Г.А., Дорохов В.Г., Быков Л.А.

7. Патент РФ 2 586 149 (опубликовано: 10.06.2016, бюл. № 16)

Способ получения слоистого пластика

Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю., Бузник В.М., Соловьянчик Л.В., Ткачев А.Г., Дьячкова Т.П., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А.

8. Патент РФ 2 614 917 (опубликовано: 30.03. 2017, бюл. №10)

Способ получения защитных композиционных покрытий на сплаве магния.

Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Гнеденков А.С., Бузник В.М., Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П.

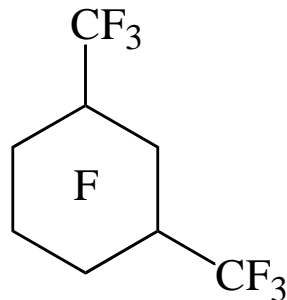
9. Патент РФ 2666851

Способ изготовления гидрофобной, водостойкой облицовочной плитки из древесного материала.

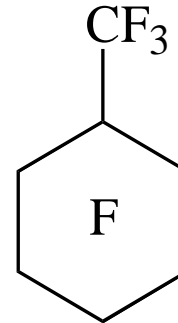
Барелко В.В., Быков Л.А., Кирюхин Д.П., Кузнецов М.В., Яковлев А.В., Цветков В.Е.

**Синтезированы новые теломеры ТФЭ с фторированными концевыми группами, определены свойства и область их применения.**

**В качестве растворителей для синтеза перфторированных теломеров использованы карбогал и хладон 350.**



$C_8F_{16}$   
карбогал



$C_7F_{14}$   
хладон 350

Перфторорганические жидкости некоррозионноактивны и совместимы с большинством конструкционных и уплотнительных материалов. Карбогал предназначен для использования в качестве теплоносителя в высоковольтной радио- и электроаппаратуре, низкотемпературного диэлектрика, инертного растворителя. Рассмотрены свойства смесевых двухфазных теплоносителей с температурой замерзания не выше  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , способных с высокой эффективностью обеспечивать работоспособность систем терморегулирования космических аппаратов.

**11. Морковин А.В., Плотников А.Д., Борисенко Т.Б.**

**Теплоносители для тепловых труб и наружных гидравлических контуров автоматических и пилотируемых космических аппаратов // Космическая техника и технологии. – 2015. - №3(10). - С. 89-99.**

Известно, что данный препарат относится к нетоксичным для организма [12] и лекарственные смеси на основе карбогала являются эффективным средством при лечении различных ожогов.

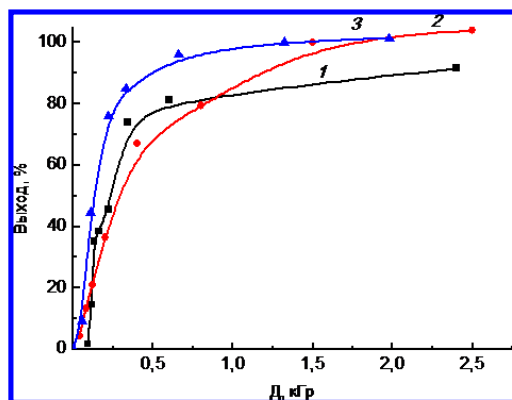
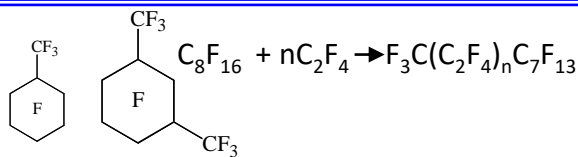
**12. А.П. Осипов, Ю.В. Горшков, А.Н. Любимов.**

**Особенности совместного применения карбогала и перфтордекалина при лечении ожогов // Биомедицинский журнал. – 2004. – том 5. – С.200.**

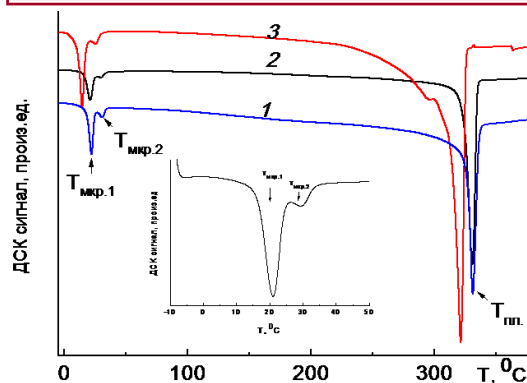
## ТЕЛОМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

Радиационно-химическим способом синтезированы новые теломеры ТФЭ с использованием перфторированных растворителей (карбогал С8F16 и хладон 350 С7F14). Исследованы кинетические особенности и механизм процесса, молекулярное строение и структура теломеров. Исходная концентрация ТФЭ оказывает существенное влияние на теплофизические и структурные характеристики получаемых теломеров. Изучение ИК спектров подтверждает, что образуются перфторированные теломеры, концевыми группами в которых являются фрагменты молекул карбогала или хладона 350. С увеличением Стфэ растет длина цепи (молекулярная масса) теломеров и повышаются температуры фазовых переходов Т<sub>мкр.1</sub>, Т<sub>мкр.2</sub> и Т<sub>пл.</sub>. Растворы теломеров ТФЭ, полученные при Стфэ=0,46 моль/л, по своим характеристикам близки к ПТФЭ, имеют большую кристалличность и узкое молекулярно-массовое распределение. Использование полученных теломеров ТФЭ показало, что они являются эффективными гидрофобизаторами и позволяют получить гидрофобное покрытие стеклоткани с краевым углом смачивания выше 140 град.

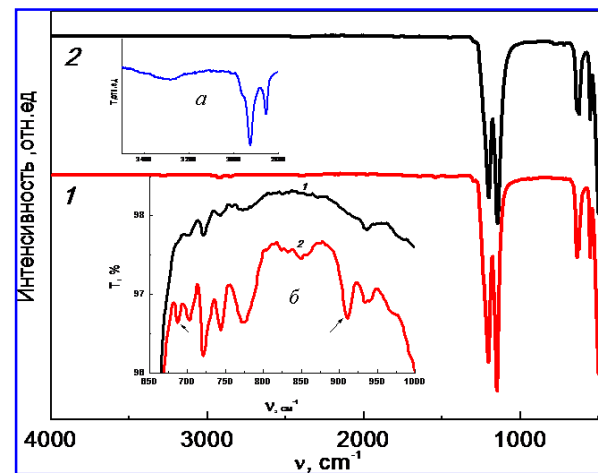
Кинетика радиационной теломеризации ТФЭ в хладоне 350 (1), карбогале (2) и фреоне (3).



Теплофизические свойства теломеров ТФЭ в карбогале



№	С <sub>ТФЭ</sub> , моль/л	Т <sub>мкр.1</sub> , °С	Т <sub>мкр.2</sub> , °С	ΔH <sub>мкр.</sub> , Дж/г	Т <sub>пл.</sub> , °С	ΔH <sub>пл.</sub> , Дж/г	Т <sub>пл.</sub> , °С
1	ПТФЭ	23,3	30,6	5,0	329	36,2	
2	0,46	21,2	29,6	9,4	331	68,2	
3	0,078	14,5	25,4	6,6	321	67,8	296



ИК-спектры ПТФЭ (1) и теломера ТФЭ в карбогале (2)

Краевой угол смачивания стеклоткани с покрытием



Стеклоткани с фторполимерным покрытием, обладавая высокой гидрофобностью, низкой токсичностью, устойчивостью к агрессивным средам, термостабильностью могут найти применение в экстремальных условиях эксплуатации.

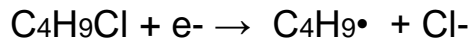
***СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ !!!***



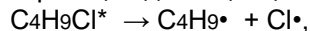




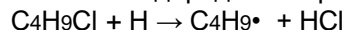
При радиоллизе хлористого бутила наиболее вероятным процессом образования радикалов является диссоциативный захват медленных электронов:



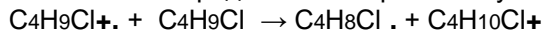
Возможность образования радикалов по реакции диссоциации возбужденных молекул по связи C-Cl :



взаимодействия атома водорода с хлористым бутилом

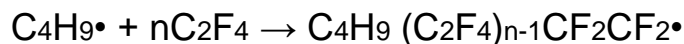


а также ион-молекулярная реакция первичных катион-радикалов хлористого бутила с образованием радикалов  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}\bullet$  ..

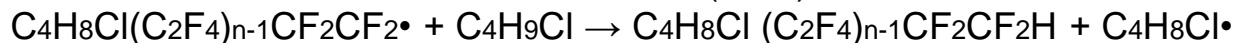
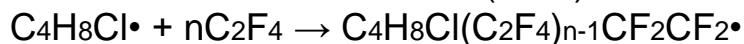
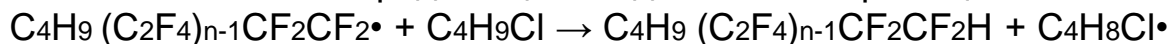


менее вероятны [11].

Рост цепи:



Передача цепи и дальнейший рост цепи:

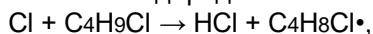


Обрыв цепи происходит при рекомбинации образующихся радикалов

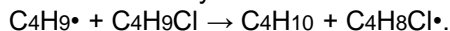
Из схемы видно, что инициирование роста цепи осуществляется в основном радикалом  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}\bullet$ , который эффективно образуется при передаче цепи через растворитель. Растущим радикалом является радикал, содержащий  $\text{CF}_2\bullet$  группу ( $\text{R}-\text{CF}_2\bullet$ ).

Основным продуктом реакции является  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_4)_{n-1}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ , с образованием небольших количеств  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{F}_4)_{n-1}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ . Величина  $n$  определяется исходной концентрацией ТФЭ в растворе и возрастает с её увеличением.

Следует отметить, что в ходе радиоллиза системы возможны образование небольших количеств и других продуктов. Например, хлористого водорода:



бутана:



# ВЛИЯНИЕ ПЕРЕДАТЧИКА ЦЕПИ 1-ДЕКАНТИОЛА НА ПРОЦЕСС

## РАДИАЦИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

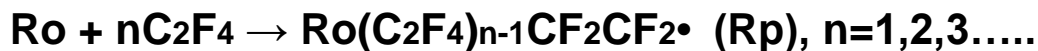
### В РАСТВОРЕ 1,2-ДИБРОМТЕТРАФТОРЭТАНА

ТФЭ ( $C_2F_4$ ),

1,2-дибромтетрафтоэтан ( $C_2Br_2F_4$ , фреон 114В2 ),

1-декантиол ( $C_{10}H_{21}SH$ , ДТ)

*Механизм реакции:*



При передаче цепи через растворитель



образуется теломер ( $T_1$ )



В результате происходит образование теломеров ( $T_1$ ):  $Br(C_2F_4)_nBr$ , инициирование роста цепи осуществляется радикалами  $CF_2Br - CF_2\cdot$ .

Другой путь реакции связан с передачей цепи радикалом  $R\cdot$  на ДТ с образованием нового активного центра  $C_{10}H_{21}S\cdot$ , который иницирует рост полимерной цепи с концевым фрагментом ДТ



Теломеры:  $Br(C_2F_4)_nH (T_2)$  и  $C_{10}H_{21}S(C_2F_4)_nBr (T_3)$ .

## ВЫВОДЫ

В работе представлен способ формирования защитных полимерсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8 методом ПЭО с применением растворов теломеров ТФЭ в ЭА, фреоне 113 и ПФХБ.

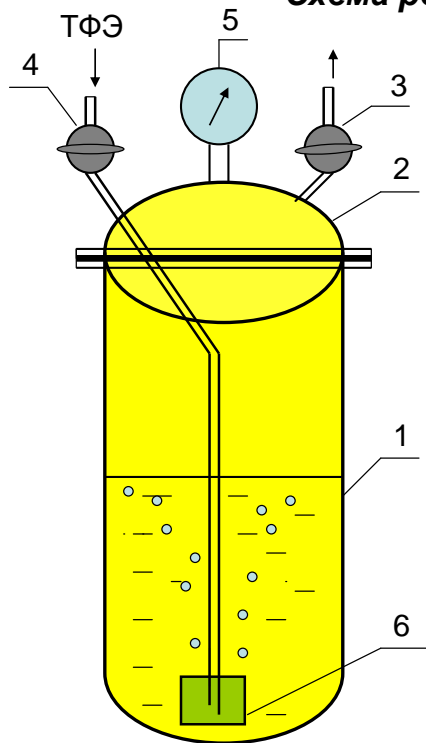
1. Радиационно-химическим способом синтезированы теломеры ТФЭ в различных растворителях: этилацетат ( $C_4H_8O_2$ , ЭА), трифтортрихлорэтан ( $C_2F_3Cl_3$ , фреон 113) и пентафторхлорбензол ( $C_6F_5Cl$ , ПФХБ). Установлено, что тип растворителя влияет на морфологическое строение композиционного покрытия и, следовательно, на его свойства.
2. Сформированные композиционные покрытия на 4 и 2 порядка снижают токи коррозии в сравнении с металлом без покрытия и базовым ПЭО-покрытием, соответственно. Наилучшими антикоррозионными свойствами обладают покрытия, полученные с использованием раствора ТФЭ в пентафторхлорбензоле.
3. Внедрение фторполимерной компоненты в состав покрытий существенно улучшает трибологические характеристики изделий из магниевого сплава МА8, снижая износ покрытия в 2–82 раза (в зависимости от вида раствора теломера ТФЭ) в сравнении с материалом без покрытия. Наиболее износостойким оказалось композиционное покрытие, созданное с использованием теломеров ТФЭ во фреоне 113, имеющих наибольшую длину полимерной цепи.
4. Все исследуемые композиционные покрытия являются гидрофобными. Наименьшей смачиваемостью отличается покрытие, полученное с использованием теломерного раствора ТФЭ в этилацетате. Для такого покрытия значение контактного угла достигает  $142^\circ$ .

Анализ полученных результатов показывает, что все использованные теломеры применимы для создания защитных покрытий, а при выборе теломера следует учитывать условия эксплуатации композиционного материала. Формируемые покрытия с подобными свойствами могут найти применения в таких отраслях промышленности, как автомобилестроение, авиастроение и создание высокотехнологичных изделий медицинского назначения.

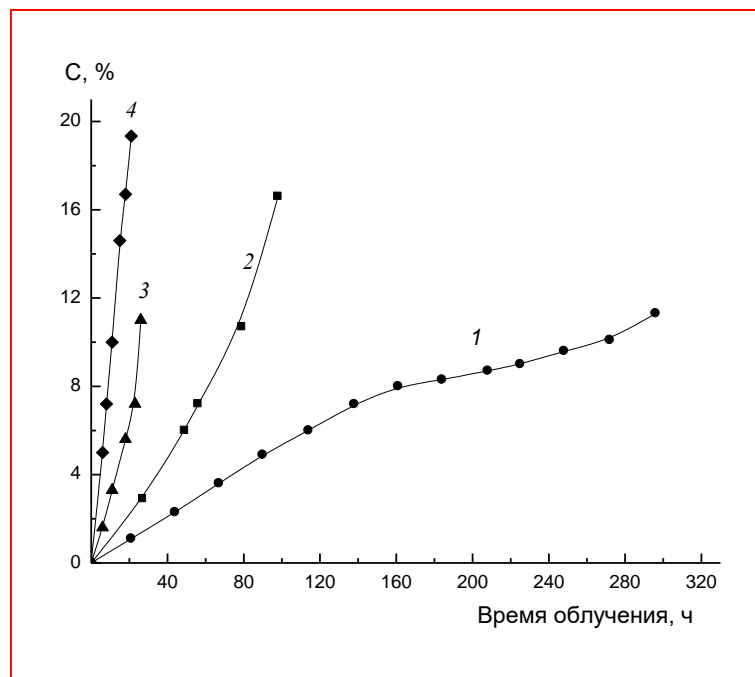
Значительный вклад в развитии представлений о радиационно-инициированной теломеризации олефинов (в основном этилена), как способа получения различных классов органических соединений, сделан в Московском химико-технологическом институте им. Д.И. Менделеева **школой профессора П.А. Загорца** с сотрудниками Тарасовой Н.П, Шостенко А.Г., Мышкиным В.Е., Захариевым А.И., Иноземцевым В.Ф. и др.

# Разработка методики проведения и исследование кинетики и механизма радиационно-инициированной теломеризации тетрафторэтилена при постоянной концентрации мономера в ходе синтеза.

Схема реактора для синтеза теломеров



1. Корпус реактора
2. Крышка реактора
3. Игольчатый вентиль
4. Игольчатый вентиль
5. Манометр
6. Барботер



Зависимость выхода теломеров от времени облучения при давлении в реакторе (растворитель – ацетон)  
1 – 1.0; 2 – 1.7; 3 – 2.0; 4 – 2.5 атм.

# ПРОМЫШЛЕННЫЕ АНАЛОГИ

Предприятия по производству стеклопластиков используют в качестве связующего компонента широкий спектр различных термопластичных и термореактивных полимеров, смол и их композиций. Однако, из этого обширного ряда связующих, практически, исключен такой выдающийся полимер, как **политетрафторэтилен (фторопласт)**, обладающий блестящими качествами в отношении термостойкости и морозоустойчивости, стойкости в химически агрессивных средах, антифрикционных и антиадгезионных характеристик, диэлектрических параметров и др. Основной причиной такой парадоксальной ситуации является невозможность перевода фторопласта в вязкотекучее состояние или в раствор.



# ОСНОВЫ ПРЕДЛАГАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ

получения стеклополимерных композиционных материалов в фторопластовыми связующими

Предлагается принципиально новые технологические подходы, связанные с изготовлением стеклополимерного композиционного материала с фторопластовым связующим. Технология введения фторопласта в стеклотканую матрицу основана на применении операции пропитки основы жидкими средами, содержащими фторполимерные компоненты. При этом в качестве пропиточных сред используются не суспензии фторопласта, а растворы низкомолекулярных фракций (длина цепи – 10-30 звеньев) политетрафторэтилена. Ключевым фактором, обеспечившим возможность реализации данной технологии, стало открытие **радиационного процесса** получения низкомолекулярного, растворимого в органических растворителях политетрафторэтилена.

## ***Принципиальные особенности предлагаемой технологии:***

- 1 – применение пропиточной среды в виде раствора теломера обеспечивает эффективное ее капиллярное проникновение в межволоконные полости стеклотканого наполнителя и надежное смачивание пропиточной средой каждой элементарной нити;
- 2 – наличие на концах цепи теломера активных, функциональных звеньев растворителя, которые способны обеспечить химическое или хемосорбционное сцепление молекулы теломера с наполнителем и придать определенную ориентацию полимерной молекуле на поверхности стекловолокна;
- 3 - возможность осуществления методом кислотного травления физической и химической активации стекловолокнистого наполнителя, сопровождающейся формированием поверхностного микрорельефа волокна, образованием нанопор и химически активных фрагментов в приповерхностном слое.

# Модифицирование алюмоборосиликатной ткани растворами низкомолекулярного политетрафторэтилена (теломеров) в ряде растворителей различной химической природы

С использованием радиационно-синтезированных **теломеров тетрафторэтилена** в растворителях различной химической природы и алюмоборосиликатной стеклоткани получены новые фторполимерные композиты с повышенной устойчивостью в условиях длительного воздействия воды, высоких температур, а также химически агрессивных сред при одновременном значительном снижении содержания в них достаточно дорогого политетрафторэтилена (тефлона).

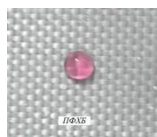
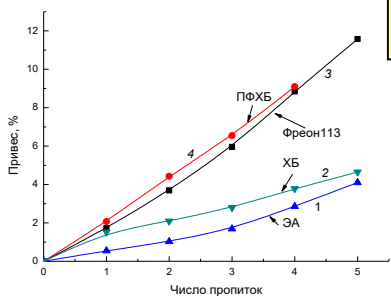
**γ-реактор**  
раствор теломеров

пропитка

сушка  
и термо-  
обработка

товарный  
компоЗИТ

активированная  
стеклоткань



7

Синтезированы теломеры ТФЭ в растворителях различной химической природы - этилацетате  $C_4H_8O_2$ , пентафторхлорбензоле  $C_6F_5Cl$ , трифтортрихлорэтаноле  $C_2F_3Cl_3$  (фреон 113), хлористом бутиле  $C_4H_9Cl$ .

Теломеры, синтезированные в ацетоне, ПФХБ, ХБ и ЭА, технологически применимы для модификации стеклотканого наполнителя, обеспечивая изделию высокую гидрофобность при малом содержании нанесенного теломера. Эти теломеры имеют короткую длину цепи, лучше проникают в межволоконное пространство и, как следствие, образуют более качественное покрытие.

Покрывания из высокомолекулярных теломеров во фреоне 113 не достигают высокого уровня гидрофобности. Покрытие носит островковый характер, что приводит к проникновению воды в ткань.

Необходим комплексный подход к выбору технологии применительно к конкретной практической задаче. Так, теломеры в ЭА не обладают высокой термостойкостью, но, с другой стороны, они более экологичны, чем теломеры, синтезированные в ПФХБ, ХБ и ацетоне.

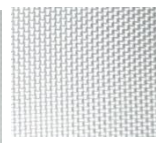
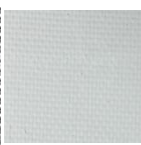
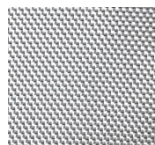
Зависимость привеса образцов стеклоткани от числа пропиток растворами теломеров ТФЭ в ЭА (1), ХБ (2), фреоне 113 (3), ПФХБ (4).



1

2

3

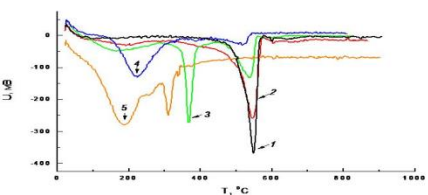
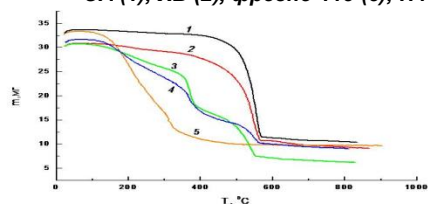


4

5

6

Фотографии исходного образца (1,4), образцов с нанесенными теломерами ТФЭ из растворов в ацетоне (2,5) и ЭА (3,6), и водяной капли (7)



Кривые ТГ (а) и ДТГ (б) теломеров, синтезированных во фреоне 113 (1), ПФХБ (2), ацетоне (3), ХБ (4) и ЭА (5).



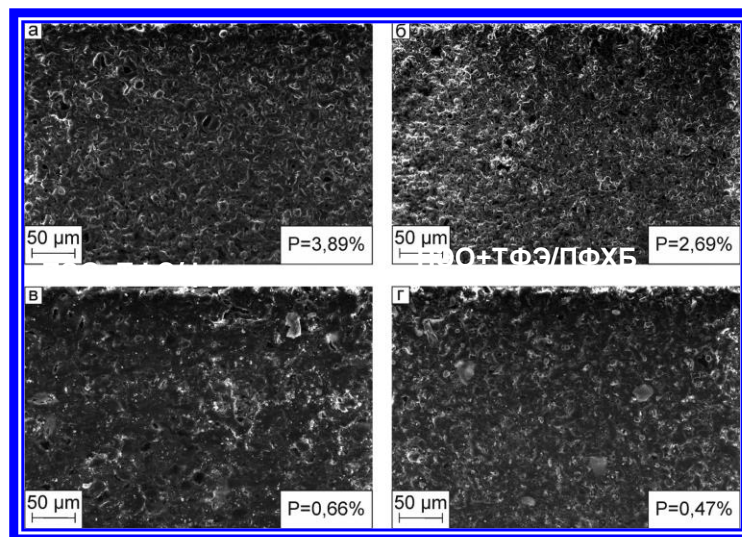
## **ВИАМ**

**Полимерные композиционные материалы для авиационной и ракетной техники с набором необходимых функциональных свойств: антистатическая защита, экранирование электромагнитных волн в широком диапазоне, сохранение несущей способности при воздействии молниевых разрядов, гидрофобность поверхности.**

Разработаны новые подходы получения композиционных полимерных материалов с использованием специально радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ. Это включает а) создание гидрофобного, электропроводящего полимерного композиционного материала на основе эпоксидного связующего и армирующего наполнителя из стеклоткани с использованием углеродных нанотрубок и раствора теломеров ТФЭ; б) проведение исследований по модифицированию покрытий с целью повышения их гидрофобности с применением теломерных растворов ТФЭ и вариации шероховатости поверхности покрытия порошком аэросила; в) модификация (гидрофобизация) кварцевого волокна, тугоплавких оксидных волокон и пористых керамических материалов на их основе с использованием радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ и технологии низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации молекул тетрафторэтилена.

**Разработка новых способов формирования защитных композиционных покрытий на металлические поверхности с использованием радиационно-синтезированных теломерных растворов ТФЭ и плазменного электролитического оксидирования (ПЭО)  
ИХР ДВО РАН**

**Морфология поверхности покрытий**



Доделать исправить....

ПЭО+ТФЭ/ЭА

*СЭМ-изображения поверхности образцов с ПЭО-покрытием (а) и с композиционными покрытиями, полученными нанесением теломеров ТФЭ из растворов в ЭА (б), фреоне 113 (в) и ПФХБ (г). Приведено расчетное значение видимой пористости  $P$*

Наиболее сплошной полимерный слой был получен для композиционных покрытий, сформированных с применением раствора теломеров ТФЭ в ПФХБ: у этих покрытий наименьшее количество микродефектов (пор, микротрещин) на поверхности (рис. г). Видимая пористость по сравнению с базовым ПЭО-слоем снижена более чем в 8 раз (с 3,89 до 0,47 %). При этом поверхность формируемых покрытий менее развита и более равномерна в сравнении как с базовым ПЭО-слоем (рис. 9а), так и с покрытиями КП-1 и КП-2 (рис. 9б, в).