

**РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННАЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В 1,2-ДИБРОМТЕТРАФТОРЭТАНЕ**

© 2012 г. Г. А. Кичигина, П. П. Куш, А. И. Большаков, Д. П. Кириухин, В. М. Бузник

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1
E-mail: kir@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 14.11.2011 г.
В окончательном виде 22.12.2011 г.

Исследована кинетика радиационной теломеризации тетрафторэтилена в 1,2-дибромтетрафторэтане. Показано, что в перфторированном растворителе процесс протекает весьма эффективно, для полного превращения мономера требуются малые дозы γ -облучения (~2 кГр). В результате реакции образуются теломеры, имеющие длину цепи 120–360 тетрафторэтиленовых звеньев и высокую термостабильность. Строение и свойства полученных теломеров изучены методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического и элементного анализов.

Процесс радиационно-инициированной полимеризации тетрафторэтилена в ряде растворителей приводит к образованию фторуглеродных теломеров с различной длиной цепи и концевыми группами, состоящими из фрагментов молекул растворителя (телогена). Кинетика процесса, скорость реакции, выход и свойства теломеров существенно зависят от химической природы телогена, исходной концентрации ТФЭ и дозы облучения. Ранее были получены теломеры ТФЭ в ацетоне [1–3], хлорсодержащих растворителях (хлористый бутил, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлористый метилен) [4, 5], спиртах [6], и показано, что в зависимости от используемого телогена продукты реакции, полученные при одинаковых исходных условиях (концентрация мономера, доза облучения), существенно отличаются по растворимости, длине теломерной цепи, термостабильности. Свойства полученных теломеров, в свою очередь, определяют области их возможного практического использования, в частности, для создания гидрофобных, протекторных, антифрикционных покрытий, полимерных композитов. В связи с этим интересным является исследование особенностей как самого процесса получения теломерных растворов, так и продуктов радиационной теломеризации ТФЭ во фторсодержащих растворителях, в частности, фреонах. Следует отметить, что теломеризация ТФЭ в различных бромхлорфторэтанах с использованием ряда вещественных инициаторов при высокой температуре и давлении ТФЭ была исследована в [7]. В результате получены дибромперфторалканы $\text{Br}(\text{CF}_2)_n$ с $n = 2, 4, 6, 8$, которые используются как промежуточные соединения

при синтезе перфторированных моно- и диолефинов.

В данной работе исследована кинетика процесса радиационной теломеризации ТФЭ в 1,2-дибромтетрафторэтане и некоторые свойства полученных теломеров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Газообразный тетрафторэтилен (ТФЭ), содержащий 0.02% примесей, производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината”, 1,2-дибромтетрафторэтан ($\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$, фреон-114В2) специальной очистке не подвергали. Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы для кинетических исследований готовили по стандартной методике: в стеклянную ампулу помещали определенное количество фреона, освобождали от растворенного воздуха и при 77 К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. Далее систему перемешивали и подвергали γ -облучению при комнатной температуре. Исходная концентрация ТФЭ в растворах составляла 0.06–1.74 моль/л. Радиолит образцов проводили γ -лучами ^{60}Co на установке “Гамматок-100”, мощность дозы облучения 0.2 Гр/с.

Выход образовавшегося теломера определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Содержание повторно нерастворимой доли в сухом продукте определяли после отмыывания растворимого теломера ацетоном или фреоном.

ИК-спектры поглощения полученных теломеров (диапазон измерений 675–4000 cm^{-1}) регистрировали при комнатной температуре на Фу-

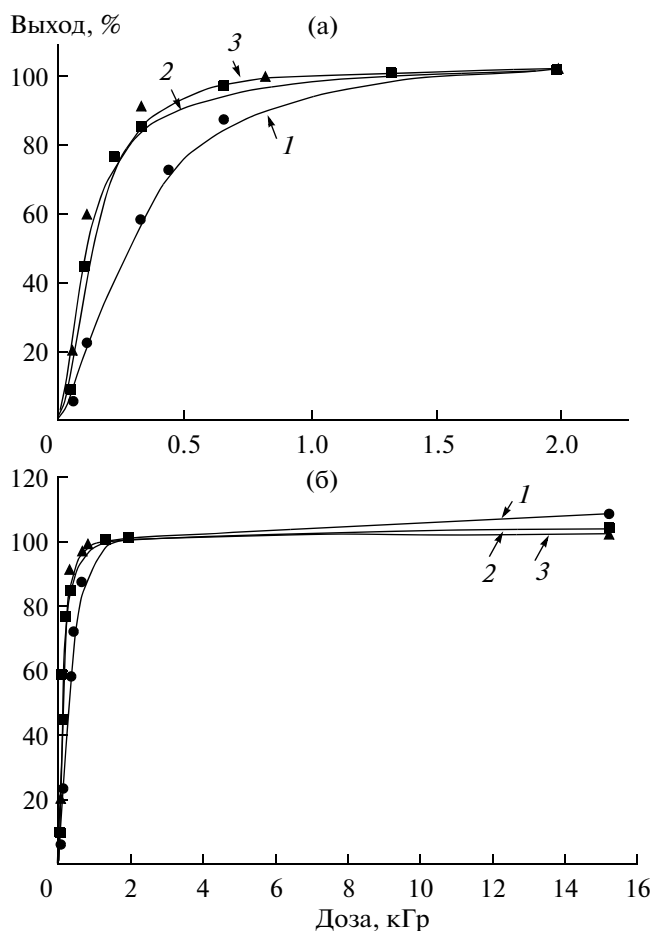


Рис. 1. а, б – Зависимости выхода теломера от дозы γ -облучения для образцов с различной исходной концентрацией ТФЭ 0.43 (1), 0.87 (2), 1.74 (3) моль/л.

рье-ИК-спектрометре “Perkin-Elmer Spectrum 100” с АТР-приставкой, позволяющей регистрировать спектры твердых веществ без применения традиционной техники прессования таблеток с бромидом калия. Образцы для регистрации спектров готовили в виде порошков из сухих теломеров, полученных после удаления растворителя из раствора. ИК-спектры в низкочастотной области регистрировали на Фурье-спектрометре “ИнфраЛЮМ® ФТ-02”. Образцы готовили в виде таблеток, полученных прессованием под давлением из смеси теломера с бромидом калия.

Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) образцов теломеров проводили на дериватографе “Q-1500D” в стандартных корундовых открытых тиглях. Скорость нагрева составляла 5°С/мин, масса навесок 25–35 мг, в качестве эталона использовался Al_2O_3 . Образцы готовили в тиглях, растворители из облученных растворов удаляли при комнатной температуре. Теломеры, полученные при различных исходных concentra-

циях ТФЭ, были проанализированы методом элементного анализа на содержание брома.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Радиационная теломеризация ТФЭ во фреоне-114В2 протекает по радикальному механизму, поскольку добавление в реакционную смесь типичного ингибитора радикальной полимеризации 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилоксила (~4% от навески ТФЭ) приводит к полному подавлению процесса.

Кинетика процесса радиационной теломеризации ТФЭ во фреоне исследована при различных концентрациях мономера в растворе (0.43, 0.87, 1.74 моль/л). На рис. 1а, б приведены зависимости выхода теломера от дозы облучения. Теломеризация ТФЭ протекает весьма эффективно. Выход теломера в начале процесса растет с увеличением дозы облучения, затем замедляется, что обусловлено выработкой мономера, и достигает 100%. Для полного превращения мономера (выход теломера 100%) достаточны малые дозы облучения ~2 кГр (рис. 1а). Следует отметить, что при использовании в качестве телогенов других растворителей (ацетон, хлорсодержащие растворители) требуемая доза облучения выше на порядок.

Дальнейшее увеличение дозы облучения (рис. 1б) незначительно увеличивает выход теломера, причем максимальный выход теломера 108% при дозе облучения 16 кГр наблюдается при минимальной концентрации ТФЭ в растворе (0.43 моль/л). Возможно, это связано с вкладом концевых групп в общий выход теломера. Длина цепи образующегося теломера увеличивается с увеличением исходной концентрации мономера. Следовательно, в нашем случае она минимальна при концентрации 0.43 моль/л. Относительное содержание концевых групп – фрагментов молекул растворителя ($-CF_2-CF_2Br$), входящих в состав молекулы теломера, при этом выше, что и приводит к получению выхода теломера более 100%.

Одна из возможных причин более эффективного протекания процесса теломеризации ТФЭ во фреоне – более высокая растворимость мономера во перфторированном растворителе. Данные по растворимости ТФЭ в исследованных нами системах следующие: молярная растворимость ТФЭ в ацетоне 0.35%, в четыреххлористом углероде – 1.26%, во фреоне-114В2 – 2.7% [8].

Теломеры ТФЭ во фреоне представляют собой прозрачные густые коллоидные растворы. Теломер не выделяется в собственную фазу, образуя осадок, как это наблюдалось при синтезе длинноцепочечных теломеров в хлорсодержащих растворителях (CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2) [5]. По-видимому, при использовании фторсодержащего раствори-

теля происходит набухание образующегося теломера. Концентрированные растворы теломеров разбавляются фреоном, ацетоном и другими растворителями.

Удаление растворителя из раствора приводит к получению белого порошка. Ранее было показано, что при повторном растворении порошков теломеров, полученных в ацетоне [2] и ряде хлорсодержащих растворителей [4, 5], в раствор переходит лишь часть теломера, имеющая малую длину цепи ($n < 10$). При этом средняя длина цепи существенно зависит от исходной концентрации мономера в реакционной смеси. При повторном растворении порошка теломера, полученного во фреоне (концентрация ТФЭ 0.43–1.74 моль/л), незначительная низкомолекулярная его часть (~5%) переходит в раствор, а остальная часть представляет собой повторно нерастворимый теломер, имеющий большую длину цепи.

Молекулярное строение теломеров ТФЭ во фреоне было изучено методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения полученного теломера приведены на рис. 2. На вставке (рис. 2а) показаны фрагменты спектров теломера (кривая 1) и политетрафторэтилена (ПТФЭ, фторопласт Ф-4) (кривая 2) в увеличенном масштабе. В ИК-спектре фреона ($C_2F_4Br_2$) наиболее интенсивные полосы, относящиеся к колебаниям связи С–F, наблюдаются в области 800–1200 cm^{-1} [9]. Сопоставление спектров теломера, растворителя (фреона) и ПТФЭ позволяет сделать вывод, что спектр теломера практически идентичен спектру ПТФЭ. Наиболее интенсивные полосы в спектре теломера регистрируются в области 1208 и 1152 cm^{-1} . Частоты, соотношение интенсивностей и форма этих полос поглощения в целом совпадают с полосами в ИК-спектре ПТФЭ, относящимся к валентным колебаниям ν_{C-F} групп CF_2 [10]. В низкочастотной области (вставка рис. 2а) в спектре теломера (кривая 1) наблюдаются полосы поглощения с частотами 640, 550 и 515 cm^{-1} , которые совпадают с полосами поглощения ПТФЭ (кривая 2) и соответствуют вверным, деформационным и маятниковым колебаниям групп CF_2 в спектре ПТФЭ [10]. Кроме этих полос в спектре теломера регистрируется полоса поглощения с частотой ~580 cm^{-1} , которая не наблюдается в спектре ПТФЭ и, по-видимому, может быть отнесена к колебанию связи С–Br, поскольку Br входит в состав теломера, как фрагмент молекулы растворителя в качестве концевой группы. Невысокая интенсивность этой полосы может свидетельствовать о малом количестве брома в составе теломера, следовательно, о малой относительной концентрации концевых групп в составе теломера и большой длине теломерной цепи. Наличие Br в составе теломера подтверждено данными элементного анализа. Кроме того, сравнение формы

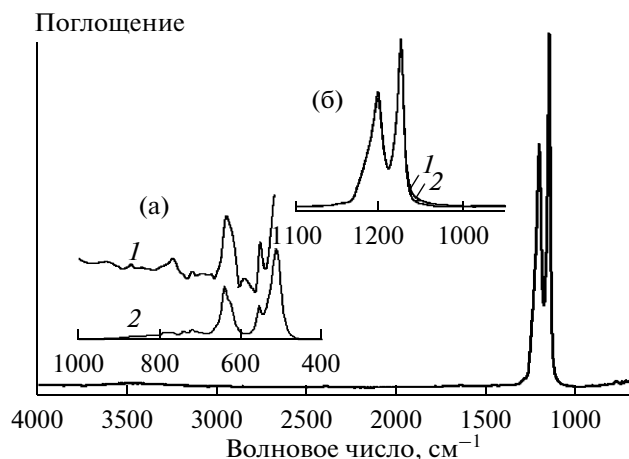


Рис. 2. ИК-спектр поглощения теломера ТФЭ во фреоне. Вставка а – низкочастотная область спектра теломера (1) и ПТФЭ (2). Вставка б – ИК-спектры поглощения теломеров с исходными концентрациями ТФЭ 0.06 (1) и 0.43 (2) моль/л.

полос поглощения с частотой 1152 cm^{-1} (вставка, рис. 2б) в теломерах, полученных при исходной концентрации ТФЭ ~0.06 моль/л (кривая 1) и 0.43 моль/л (кривая 2), показывает, что при уменьшении концентрации мономера происходит слабое уширение этой полосы в ее низкочастотной области. Уширение полосы обусловлено колебаниями С–F-групп, связанных с фрагментами молекул телогена, и свидетельствует об увеличении относительной концентрации концевых групп, и, следовательно, об уменьшении длины цепи. Аналогичный эффект наблюдался при анализе спектров ИК-поглощения теломеров ТФЭ, полученных в ацетоне [11] и хлористом бутиле [4].

Изучение ИК-спектра поглощения теломера и сравнение его со спектром ПТФЭ позволяет также получить некоторую информацию о надмолекулярной структуре теломера. В твердом полимере обычно есть упорядоченные (кристаллические) и неупорядоченные (аморфные) фазы. В спектре ПТФЭ в области 700–800 cm^{-1} (рис. 2а, кривая 2) наблюдается ряд полос малой интенсивности (720, 740, 780 cm^{-1}), которые относят к колебаниям молекулярных цепей в аморфной фазе, а полосы 639 и 625 cm^{-1} рассматривают как полосы кристалличности [10]. Полосу при 780 cm^{-1} предложено использовать для определения степени упорядоченности в структуре полимера. В [12] показано, что интенсивность этой полосы растет с понижением степени кристалличности образца. В спектре теломера, полученного во фреоне (рис. 2а, кривая 1), эта полоса более интенсивна, чем в спектре ПТФЭ, что может свидетельствовать о более аморфной структуре теломера по сравнению с ПТФЭ. Кроме того, с уменьшением кристалличности образцов ПТФЭ падает интен-

Содержание Br (%) и числа звеньев ТФЭ (n) в образцах теломеров, полученных при различной исходной концентрации мономера ($c_{\text{ТФЭ}}$) и дозе облучения во фреоне

№ образца	$c_{\text{ТФЭ}}$, моль/л	Доза, кГр	Выход, %	Br, %	Длина цепи, n
1	0.43	0.7	87	1.37	117
2	0.43	17	108	1.36	118
3	0.87	0.7	96	1.00	160
4	0.87	17	104	0.98	163
5	1.74	0.8	99	0.44	364
6	1.74	17	102	0.43	370
7	0.06	17	103	8.34	20

сивность полосы с частотой 625 см^{-1} и регистрируется одна широкая полоса при 640 см^{-1} , что наблюдается в спектре полученного теломера. Для более определенных выводов о надмолекулярной структуре теломера ТФЭ во фреоне требуется проведение дополнительных исследований другими методами. Отметим, что аналогичные выводы об аморфной структуре теломера, полученного в ацетоне, были сделаны авторами [3].

Образцы теломеров, полученных во фреоне с исходными концентрациями ТФЭ 0.43, 0.87, 1.74 моль/л и дозами облучения 0.7 и 17 кГр, были проанализированы методом элементного анализа на содержание брома. Предполагая, что концевыми группами теломера являются фрагменты молекулы фреона, в сумме дающие молекулу $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$, по содержанию брома можно рассчитать среднее значение числа тетрафторэтиленовых звеньев n в теломерах. Анализ результатов (данные приведены в таблице) свидетельствует о том, что средняя длина цепи теломеров практически не зависит от дозы облучения (выхода теломера), а определяется исходной концентрацией ТФЭ в реакционной смеси. Так, при концентрации мономера 0.43 моль/л среднее значение n составляет ~ 120 звеньев, при 0.87 и 1.74 моль/л 160 и 360 звеньев соответственно. Уменьшение исходной концентрации ТФЭ до 0.06 моль/л позволяет получить теломеры с длиной цепи ~ 20 звеньев.

Следует отметить, что длина цепи теломеров во фреоне существенно (на порядок) выше, чем в ацетоне [13] и ряде хлорсодержащих растворителей [4, 5] при приблизительно одинаковых исходных концентрациях ТФЭ. Содержание повторно растворимой фракции ($n < 10$) для теломеров во фреоне (концентрация ТФЭ 0.43–1.74 моль/л) не превышает 5%, что является косвенным подтверждением большой усредненной длины цепи молекулы. Для сравнения приведем следующие данные: повторно растворимая фракция теломера, полученного в ацетоне, составляет 10–60% в зависимости от исходной концентрации ТФЭ, а в хлористом бутиле 20–70%. При этом средняя длина

цепи теломера при концентрации ТФЭ ~ 2 моль/л в хлористом бутиле не превышает 20 звеньев.

В [4, 5, 14] было показано, что термостабильность теломеров, полученных в различных растворителях, определяется длиной цепи, существенно зависящей от исходной концентрации мономера и химической природы телогена, в котором проводился синтез. Теломеры, полученные во фреоне с различными исходными концентрациями ТФЭ в растворе, были проанализированы методом ДТГА. Для проведения анализов использовался сухой порошок теломера, выделенный после удаления растворителя из реакционной смеси. Результаты измерений приведены на рис. 3. Ранее при исследовании теломеров, полученных в различных телогенах, было установлено, что температура, при которой происходит 50% потеря массы вещества, зависит от исходной концентрации ТФЭ в телогене. Однако для теломеров ТФЭ во фреоне в интервале концентраций 0.43–1.74 моль/л не наблюдается такой явно выраженной зависимости (рис. 3а, кривые 1–3). Кривые ДТГ (рис. 3б) всех исследованных теломеров идентичны, наблюдается один пик с максимумом $\sim 550^\circ\text{C}$, который соответствует разложению высокомолекулярного ПТФЭ. Таким образом, теломеры, полученные во фреоне с различной исходной концентрацией ТФЭ, обладают термостабильностью, сравнимой с ПТФЭ, при этом имеют длину цепи 120–360 звеньев, что может оказаться полезным при практическом использовании таких теломеров при добавлении их в композиционные материалы.

Анализ результатов свидетельствует о существенном влиянии не только исходной концентрации ТФЭ и дозы облучения, но и химической природы телогена (растворителя) на кинетику процесса и свойства образующихся теломеров. Высокую эффективность реакции теломеризации в перфторированном растворителе (фреоне-114В2), как мы отмечали, можно объяснить повышенной растворимостью в нем мономера [8]. Но кроме этого, по видимому, такие высокие скорости теломеризации во фреоне связаны с уменьшением констант обрыва

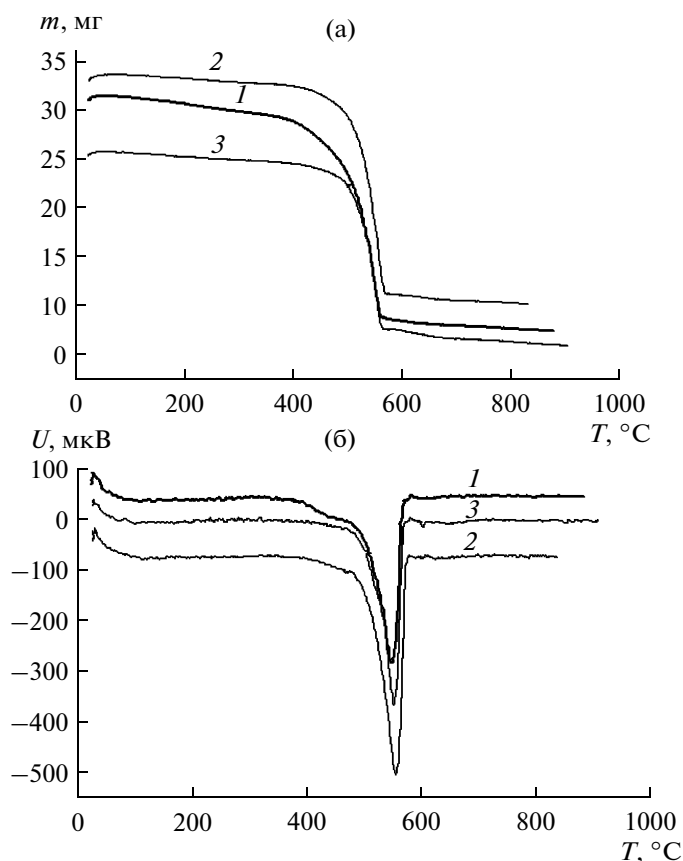


Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДТГ (б) теломеров во фреоне при концентрации ТФЭ в растворе 0.43 (1), 0.87 (2), 1.74 моль/л (3).

и передачи цепи. Об этом свидетельствуют и существенно более высокие молекулярные массы (длина цепи) получаемого теломера. Из данных по рекомбинации радикалов известно, что введение в их состав атомов фтора приводит к уменьшению скорости их рекомбинации на несколько порядков [15]. Так, введение в кумильный радикал $C_6H_4-C(CF_3)_2$ одного атома фтора уменьшает скорость его рекомбинации в 25 раз, а для полностью фторированного аналога наблюдается образование стабильных долгоживущих радикалов [15, 16]. Следует отметить также, что процесс радиационной теломеризации ТФЭ протекает эффективно не только во фреоне 114-B2, но и других фреонах, в частности, в хлорсодержащем фреоне-113, где получены предварительные результаты исследования кинетики реакции.

Таким образом, анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что соответствующий подбор растворителя, в котором проводится процесс радиационной теломеризации ТФЭ, позволяет получать теломеры с различными концевыми группами и длиной цепи от 5–20 (ацетон [2, 13], хлористый бутил [4]) до нескольких десятков (четырёххлористый углерод, хлороформ [5]) и

сотен звеньев (фреон). Длина цепи теломеров, в свою очередь, определяет их свойства (растворимость, термостабильность, адгезионные свойства) и соответственно возможности их практического использования.

Авторы выражают благодарность сотрудникам аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН за регистрацию ИК-спектров поглощения и проведение термогравиметрического и элементного анализа образцов и А.П. Харитонову за регистрацию ИК-спектров на Фурье-спектрометре “ИнфралЮМ® ФТ-02”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-12048-офи-м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 307.
2. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 512.
3. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 65.
4. Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Куц П.П., Большаков А.И. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 1. С. 51.
5. Кичигина Г.А., Куц П.П., Колесникова А.М., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 5. С. 431.
6. Kotov S., Kostov G., Balbolov E. // React. Kinet. Catal. Lett. 1998. V. 63. № 1. P. 107.
7. Wlassics I., Tortelli V. // J. Fluorine Chem. 2006. V. 127. P. 240.
8. Промышленные фторорганические продукты / Справочник. СПб.: Химия, 1996.
9. NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
10. Дехант И., Данц Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
11. Ким И.П., Шестаков А.Ф., Шульга Ю.М. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 1. С. 40.
12. Higgs P.W. // Proc. Roy. Soc. London. 1953. V. 220(A). P. 472.
13. Кузаев А.И., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 7. С. 1122.
14. Ким И.П., Кирюхин Д.П., Колесникова А.М., Курявый В.Г., Бузник В.М. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 1. С. 25.
15. Туманский Б.Л., Бубнов Н.Н., Полищук В.Р., Солодовников С.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 10. С. 2222.
16. Полищук В.Р., Антипин М.Ю., Бахмутов В.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Тимофеев Т.В., Стручков Ю.Т., Туманский Б.Л., Кнунянц И.Л. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 5. С. 1125.