

УДК 541(15+64):547.321

ТЕЛОМЕРЫ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА: РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ¹

© 2013 г. Д. П. Кирюхин*, Г. А. Кичигина*, В. М. Бузник*,**

* *Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Московская область, г. Черноголовка*

** *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
119991 Москва, Ленинский пр., 49*

Обобщены результаты систематических исследований по радиационно-химическому синтезу растворов теломеров тетрафторэтилена в различных растворителях, рассмотрены их свойства и перспективы применения. Радиационное инициирование позволило получить новые функциональные продукты с широким спектром свойств и разработать новые технологические подходы с использованием фторполимеров.

DOI: 10.7868/S0507547513110019

ВВЕДЕНИЕ

Политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладая комплексом уникальных свойств (высокая термостойкость, уникальная химическая стойкость, низкий коэффициент трения, гидрофобность, атмосферная стойкость, отсутствие старения, негорючесть и др.), нашел широкое практическое применение. Однако его нерастворимость практически во всех известных растворителях существенно ограничивает возможности применения, усложняет технологию создания фторполимерных композиций и защитных покрытий. Нерастворимость ПТФЭ связана с высокой молекулярной массой и особенностями молекулярного и супрамолекулярного строения промышленного продукта (тефлон, фторопласт-4), поэтому в последнее время значительное внимание уделяется синтезу низкомолекулярных фторсодержащих полимеров [1], которые позволили бы, используя растворные технологии, создать материалы и покрытия со свойствами, близкими к свойствам ПТФЭ.

Одним из возможных способов решения перечисленных выше проблем является использование теломеризации, которая позволяет получать растворимые олигомеры (теломеры) с заданными концевыми группами. Такие продукты образуются в результате реакции фторсодержащего мономера с телогеном — агентом передачи цепи. В монографии [2] проведен подробный анализ способов инициирования и реакционной способности многих телогенов при теломеризации фторированных мономеров, в том числе тетрафторэтиле-

на (ТФЭ), приведены характеристики продуктов реакции. Большинство из них представляют собой теломеры с длиной цепи в несколько звеньев, которые применяются как промежуточные соединения при синтезе фторорганических соединений. Известны теломеры ТФЭ и способы их получения с использованием вещественных инициаторов и различных телогенов (спирты, альдегиды, гидрофторуглероды, иодиды перфторуглеродов и др.) при высоких температурах [3–5]. В частности, в работах [6, 7] исследована радикальная теломеризация ТФЭ в метаноле и подробно проанализированы продукты реакции. Авторами [8] изучено влияние различных перекисных инициаторов, телогенов и условий проведения процесса (давление, температура) при теломеризации ТФЭ в ряде дибромхлорэтанов. Образующиеся теломеры содержат в среднем четыре звена и характеризуются низкой термостабильностью.

Свойства теломеров, а следовательно, и их дальнейшее применение существенно зависят от природы используемого телогена, способа инициирования и условий проведения синтеза. Настоящий обзор посвящен радиационно-инициированному синтезу новых растворимых теломеров ТФЭ с различными функциональными свойствами, полученными в ряде телогенов разной химической природы (водород-, кислород-, хлор- и фторсодержащих растворителях)². Рассмотрены перспективы их дальнейшего использования для создания новых фторсодержащих композиционных материалов и защитных покрытий, обладающих всеми ценными свойствами (сверхгидрофобность, анти-

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 11-03-12048-офи-м и № 13-03-00398-а).

E-mail: kir@icp.ac.ru (Кирюхин Дмитрий Павлович).

² Подробный анализ синтеза теломеров ТФЭ в ацетоне и возможности их использования описаны в обзоре [18].

адгезионность, антифрикционность, термостойкость) промышленного ПТФЭ.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕЛОМЕРОВ ТФЭ

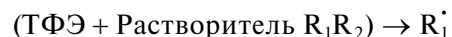
Радиационно-инициированной теломеризации и ее возможному применению уделялось внимание уже на самых ранних стадиях развития радиационной химии (60–70-е гг. прошлого столетия). Использование инициирующего γ -излучения позволяет осуществлять процесс теломеризации без введения в систему специальных вещественных инициаторов реакции и дополнительных телогенов. В этом случае инициатором реакции являются образующиеся под действием излучения радикалы растворителя, в котором проводится синтез, а в роли телогена могут выступать молекулы растворителя. Методом радиационной теломеризации были синтезированы разветвленные жирные кислоты (из этилена и алифатических кислот), метилэтилкетон (из этилена и ацетальдегида) и другие соединения. Значительный вклад в развитие 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. Наиболее подробно была исследована теломеризация этилена в растворе четыреххлористого углерода, приводящая к получению тетрахлорпропана и тетрахлорпентана. Метод получения тетрахлоралканов, основанный на использовании радиационно-химического инициирования, нашел промышленное применение [9].

Исследованиям радиационно-инициированной теломеризации ТФЭ посвящено существенно меньше работ, что было связано, видимо, с определенной “закрытостью” мономера. В качестве телогенов использовались тетрахлорэтилен [10] и иодиды перфторуглеродов [11, 12], при этом были синтезированы теломеры со степенью полимеризации ~ 3 . В 1976 г. были получены растворы теломеров ТФЭ в ацетоне [13, 14]. Дальнейшее развитие систематических исследований синтеза и изучения свойств различных теломеров тетрафторэтилена, а также их использования получили в Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка) в 2000 г. [15–30].

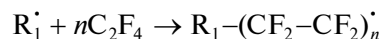
Технологическая схема синтеза теломеров достаточно проста. Она состоит из получения раствора мономера путем удаления кислорода воздуха из растворителя и насыщения его мономером и проведения радиационной полимеризации ТФЭ в растворе на гамма-установке с изотопом ^{60}Co .

Общий механизм образования теломеров ТФЭ в растворителе включает следующие стадии.

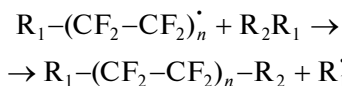
1. Образование активных центров (радикалов) под действием радиационного воздействия (γ -излучение ^{60}Co):



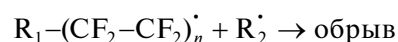
2. Рост полимерной цепи:



3. Передача цепи на растворитель (телоген):



4. Обрыв цепей при рекомбинации радикалов:



В результате эффективной передачи цепи происходит образование теломеров $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$, состоящих из n звеньев C_2F_4 , по концам которых находятся фрагменты агента передачи цепи (R_1 и R_2). В качестве таких фрагментов выступают молекулы растворителя. Значение n зависит от исходной концентрации ТФЭ в растворе, типа растворителя и условий проведения реакции. Используя различные телогены, можно получать разные водород-, кислород-, хлор-, бромсодержащие концевые группы, которые в значительной мере определяют свойства теломеров (растворимость, адгезию, антифрикционные, гидрофобные и др.). Радиационно-химическим способом синтезированы теломеры с применением следующих растворителей (телогенов): ацетон, хлористый бутил, четыреххлористый углерод, хлористый метилен, хлороформ, 1,2-дибромтетрафторэтан (фреон-114В2), тетрагидрофуран [13–29].

Следует отметить, что в ходе радиолитического разложения возможно образование большого спектра различных активных частиц (радикалы, ионы, ион-радикалы) и продуктов реакции. Однако принципиальной особенностью теломеризации является эффективная передача цепи: экспериментально показано, что на один образовавшийся под действием радиации радикал происходит более 100 актов передачи цепи [14]. В результате этого основным продуктом реакции являются теломеры с концевыми звеньями используемого растворителя, выступающего в роли телогена. Подтверждают это результаты ЯМР-спектроскопии соединений, образовавшихся при теломеризации ТФЭ в ацетоне [17], где показано, что в основном (более 95%) образуются теломеры с концевыми группами $-CHF_2$ и $-CH_2-C=O-CH_3$. В работе [25] подробно рассмотрен механизм радиационно-инициированной теломеризации в хлористом бутиле и показано, что основным продуктом реакции является $C_4H_8Cl(C_2F_4)_{n-1}CF_2CF_2H$, количество других продуктов (хлористого водорода, бутана) незначительно, поскольку процесс протекает не по цепному механизму. При радиолитическом разложении хлористого бутана значение радиационно-химического выхода для бутана равно 5.6, а для HCl — 1.1

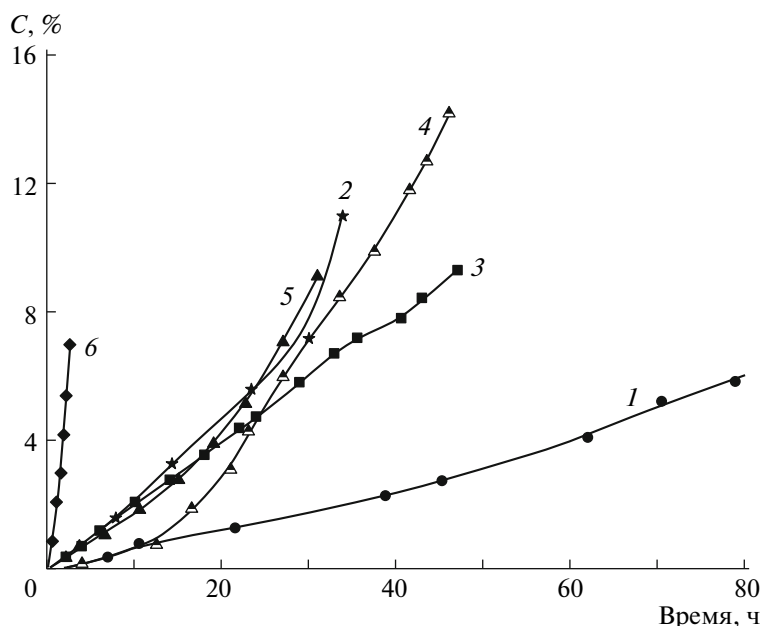


Рис. 1. Зависимость концентрации теломера от времени γ -облучения растворов ТФЭ в различных растворителях и давлении в реакторе 2 атм.: 1 – (C₄H₉Cl), 2 – (CH₃COCH₃), 3 – (CHCl₃), 4 – (CH₂Cl₂), 5 – (CCl₄), 6 – (C₂Br₂F₄).

на 100 эВ поглощенной энергии [31, 32]. Для сравнения радиационно-химический выход теломеров составляет 10^3 – 10^4 .

Была исследована кинетика теломеризации в приведенных выше растворителях. С увеличением исходной концентрации мономера в растворе скорость реакции возрастает. В большинстве случаев кинетические кривые имеют S-образный характер, что свидетельствует об автоускорении процесса в ходе накопления теломеров. Отмечается, что причинами ускорения реакции может быть уменьшение константы скорости обрыва цепей при увеличении вязкости системы в результате накопления в ней теломеров и участие радикалов, возникающих на образовавшихся теломерах в ходе радиолитического инициирования теломеризации. При использовании в качестве растворителя ацетона наблюдается нелинейная зависимость скорости полимеризации от концентрации ТФЭ в растворе, порядок реакции по мономеру превышает первый [14]. Проведенные исследования позволили расположить растворители в следующей последовательности по реакционной способности: фреон-114В2 > CCl₄ > CHCl₃ > CH₂Cl₂ > CH₃COCH₃ > C₄H₉Cl.

Введение в реакционную систему дополнительных передатчиков цепи (1-декантиола C₁₀H₂₁SH и др.) позволяет регулировать процесс теломеризации [30]. Показано, что введение 1-декантиола в реакционную смесь оказывает влияние как на кинетику реакции, так и на выход теломеров и их свойства. Состав продуктов реакции, образующихся в присутствии 1-декантиола, более сложен: наряду с теломерами, образующи-

мися при передаче цепи через растворитель, появляются теломеры, содержащие концевые группы C₁₀H₂₁S. Доля низкомолекулярных растворимых теломеров в общем продукте существенно возрастает. Изменение исходных параметров синтеза (концентрации ТФЭ и 1-декантиола, дозы облучения) позволяет регулировать процесс теломеризации и получать оптимальные соотношения между выходом теломеров и их свойствами.

При синтезе теломеров в замкнутом объеме концентрация мономера постепенно уменьшается из-за его выработки. Возможности такого способа получения теломеров ТФЭ ограничены с точки зрения эффективности технологического процесса и оптимальных свойств образующегося продукта. Для проведения теломеризации при постоянной концентрации мономера в ходе реакции был сконструирован специальный реактор с подпиткой мономера в ходе процесса через барботер [20]. Его использование позволяет нарабатывать необходимые количества опытных партий концентрированных растворов теломеров для проведения различных испытаний и исследований. Проведение процесса при разном давлении мономера в реакторе позволяет получать теломеры различной молекулярной массы, а следовательно, и термостойкости.

Кинетика радиационно-иницированной теломеризации ТФЭ при постоянном давлении мономера в реакторе исследована для различных теломеров: ацетона, хлористого бутила, хлороформа, хлористого метилена, четыреххлористого углерода, фреона-114В2 [20, 26, 28]. На рис. 1

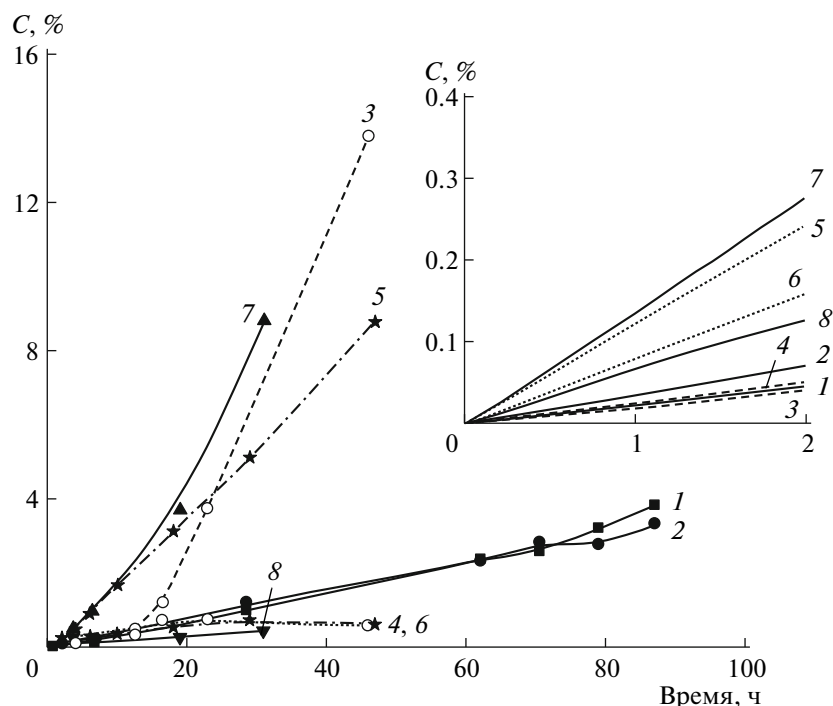


Рис. 2. Зависимости концентрации нерастворимой (1, 3, 5, 7) и растворимой (2, 4, 6, 8) фракций теломера в C_4H_9Cl (1, 2), CH_2Cl_2 (3, 4), $CHCl_3$ (5, 6) и CCl_4 (7, 8) от времени облучения. На врезке представлены начальные участки кривых в увеличенном масштабе.

приведена зависимость изменения концентрации теломеров от длительности γ -облучения в различных растворителях при давлении в реакторе 2 атм. В ходе процесса наблюдается ускорение реакции, причем оно становится более заметным с увеличением давления (концентрации) мономера в реакторе и, соответственно, с быстрым накоплением теломера в системе (более подробно см. [20, 26, 28]). Кроме того, добавление в исходный раствор (ТФЭ и CH_2Cl_2) небольшого количества порошкообразного теломера (~1%), полученного в хлористом метиле, приводит к возрастанию скорости теломеризации более чем в 2 раза [28]. Можно предположить, что при облучении реакционной смеси на образующихся теломерах будут накапливаться вторичные (срединные) радикалы, способные инициировать реакцию теломеризации ТФЭ, в результате которой получится разветвленный полимер.

В работе [26] показано, что скорость процесса а также свойства теломеров зависят от давления (концентрации) мономера в реакторе. Но кроме концентрации и дозы облучения на выход теломера существенное влияние оказывает химическая природа растворителя, в котором проводится синтез. Из рис. 1 видно, что скорости образования теломеров существенно различаются, в зависимости от используемого телогена. Наименее эффективно процесс протекает в хлористом бутиле (кривая 1). Скорости образования теломера в других хлориро-

ванных растворителях и ацетоне (кривые 2–5) сравнимы, а во фреоне (кривая 6) реакция протекает на порядок быстрее. Последнее, вероятно, обусловлено более высокой растворимостью мономера в перфторированном растворителе.

В процессе γ -облучения реакционной смеси образуются растворы теломеров ТФЭ. После удаления растворителя теломер представляет собой белый порошок, который повторно полностью не растворяется, содержит растворимую и нерастворимую фракции. На рис. 2 приведены кривые накопления растворимых и нерастворимых теломеров ТФЭ, образующихся в растворах CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 . В этих растворителях в основном получается нерастворимый теломер. При полимеризации в хлористом бутиле выход растворимого и нерастворимого теломеров практически одинаковый. Аналогичные результаты наблюдаются при синтезе теломеров ТФЭ в ацетоне при давлении в реакторе 1 атм. [20].

В работе [33] предложена модель диффузионно-ограниченного роста и кинетической передачи цепи теломеризации ТФЭ в ацетоне. Она предсказывает пространственно-неоднородное молекулярно-массовое распределение: в окрестности растущего макрорадикала накапливаются длинные олигомеры, и критические условия для образования коллоидных частиц достигаются при концентрациях, которые значительно меньше средних. Модель построена в предположении

Таблица 1. Характеристики растворов теломеров ТФЭ

Растворитель (телоген)	<i>c</i> , моль/л	<i>n</i>	Внешний вид раствора	<i>A</i> , %	Доза, кГр	Литература
CH ₃ COCH ₃	0.028	3.0	Прозрачный раствор	78	20	[22]
CH ₃ COCH ₃	0.12	6.0	Раствор опалесцирует	40	20	[22]
CH ₃ COCH ₃	0.35	6.5	Желеобразный раствор	9.5	10	[22]
CH ₃ COCH ₃	0.58	8.4	То же	—	10	[22]
C ₄ H ₉ Cl	0.62	7.6	Прозрачный раствор	70	20	[25]
C ₄ H ₉ Cl	1.1	12.8	Желеобразный раствор	30	5.0	[25]
C ₄ H ₉ Cl	1.95	16.1	То же	20	5.0	[25]
CHCl ₃	0.7	42	Желеобразная масса	5–10	5.0	[27]
CHCl ₃	1.38	47	То же	5	5.0	[27]
CCl ₄	0.21	35	»	5–10	20	[27]
CCl ₄	1.28	44	»	3	20	[27]
C ₂ Br ₂ F ₄	0.06	20	Прозрачный раствор	—	17	[29]
C ₂ Br ₂ F ₄	0.43	117	Коллоидный раствор	5	0.7	[29]
C ₂ Br ₂ F ₄	0.87	160	Полупрозрачный гель	3–5	0.7	[29]
C ₂ Br ₂ F ₄	1.74	364	То же	3–5	0.8	[29]
C ₄ H ₈ O	0.37; 2.0	1–4	Жидкий воскообразный раствор	—	—	[34]

Примечание. *c* – концентрация мономера в исходном растворе, *A* – доля растворимой фракции теломеров.

квазистационарности процесса и без учета кинетических особенностей на различных стадиях реакции. Однако как уже отмечалось выше, экспериментально наблюдается ускорение реакции по мере накопления теломеров в системе, и процесс протекает в нестационарных условиях.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТЕЛОМЕРОВ

Строение, молекулярный состав образующихся продуктов, а также свойства, структура покрытий на основе теломеров ТФЭ исследованы различными методами, включая ИК-, ЯМР-спектроскопию, атомно-силовую микроскопию (АСМ), ГПХ, ДТГА, элементный анализ и др. Установлено, что состав теломеров зависит в основном от исходной концентрации мономера в растворе и в меньшей степени – от дозы облучения. При малой концентрации мономера в растворе определенного телогена образуются в основном короткоцепочечные теломеры. С увеличением исходной концентрации мономера доля более длинных цепей теломеров возрастает. Абсолютные значения используемых концентраций мономера существенно зависят от телогена, в котором проводится синтез.

Некоторые характеристики теломеров, полученных в различных растворителях, представлены в табл. 1. Среднее значение степени полимеризации теломеров *n*, синтезированных в хлорсодержащих телогенах и во фреоне, определяли по результатам элементного анализа на содержание Cl и Br. В зависимости от исходной концентрации мономера в системе для ацетона среднее значение

n меняется от 3 до 15 и более, а для хлористого бутила – от 7 до 17. Внешний вид раствора в обоих случаях меняется от жидкого прозрачного до вязкого желеобразного. В случае же четыреххлористого углерода и хлороформа среднее значение *n* составляет 35–47, раствор представляет собой вязкую полупрозрачную желеобразную массу. Для фреона получены значения *n* от 20 (при малой исходной концентрации мономера) до 300 (при более высокой исходной концентрации мономера). В ацетоне и хлористом бутиле образуется значительное количество растворимого теломера, в четыреххлористом углероде и хлороформе его доля в продукте реакции не превышает 5–10%, а во фреоне она составляет менее 5%.

Молекулярное строение теломеров изучено методом ИК-спектроскопии. Спектры поглощения всех исследованных теломеров в целом идентичны [17, 25, 27, 29, 35]. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры теломеров, полученных в хлористом бутиле (рис. 3а) и фреоне 114В2 (рис. 3б). Наиболее интенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям ν_{C-F} групп CF₂, как и в спектре ПТФЭ, регистрируются в области 1208 и 1152 см⁻¹. Кроме того, в спектрах теломеров наблюдаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей молекул растворителей, в которых проводился синтез (врезки на рис. 3а и 3б). В частности, в спектрах теломера в хлористом бутиле имеются относительно интенсивные (по сравнению с другими телогенами) полосы поглощения в областях 750–1000, 1000–1300 и 2800–3200 см⁻¹. В спектре теломера во

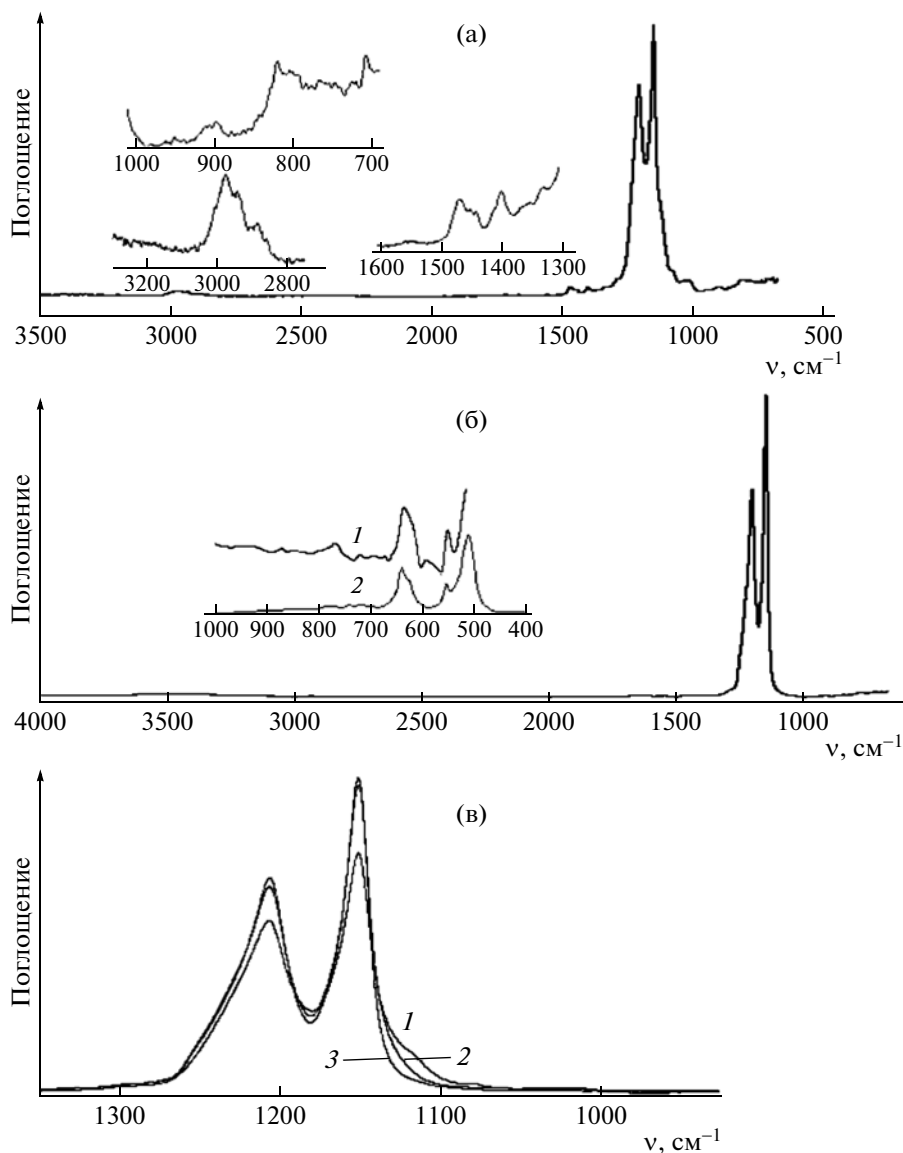


Рис. 3. ИК-спектры поглощения теломеров ТФЭ в различных телогенах: а – теломер ТФЭ+С₄Н₉Сl (на врезках фрагменты спектра в увеличенном масштабе); б – теломер ТФЭ+С₂Вr₂F₄ (на врезках спектр теломера (1) и ПТФЭ (2)); в – теломеры в С₄Н₉Сl (1), СНСl₃ (2) и С₂Вr₂F₄ (3).

фреоне регистрируется малоинтенсивная полоса колебаний связи С–Вr (врезка на рис. 3б, кривая 1). Наблюдаемое смещение полос поглощения, характерных для растворителей, свидетельствует о вхождении фрагментов их молекул в состав теломеров в качестве концевых групп. По относительной интенсивности этих полос можно судить о количестве концевых групп в составе теломера, а следовательно, и о средней длине цепи теломера. В данном случае теломер, полученный в хлористом бутиле, имеет среднюю степень полимеризации ~13, а во фреоне ~117 (табл. 1). Выводы о длине цепи теломера подтверждаются также анализом формы полос поглощения валентных колебаний связей С–F (1208 и 1152 см⁻¹) групп CF₂, образующих теломерную цепь (рис. 3в): наблюда-

ется изменение формы полосы с частотой 1152 см⁻¹, происходит ее уширение, поскольку появляются дополнительные полосы в области 1120 и 1160 см⁻¹, которые регистрируются в виде плеча основной линии. Эти полосы относятся к колебаниям связи С–F групп CF₂, связанным с концевыми группами хлористого бутила (кривая 1). Их относительная интенсивность увеличивается с уменьшением исходной концентрации ТФЭ и длины цепи теломера. В спектре теломера, полученного во фреоне, где длина цепи теломера велика и содержание концевых групп мало (кривая 3), форма полосы не изменяется. Аналогичные результаты были получены при изучении ИК-спектров поглощения теломеров ТФЭ, син-

тезированных в ацетоне при различной исходной концентрации мономера [35].

Анализ низкочастотной ($400\text{--}800\text{ см}^{-1}$) области ИК-спектров поглощения теломеров и сравнение их со спектром ПТФЭ позволяет также получить информацию о надмолекулярной структуре теломера или о степени кристалличности. Полосу $\sim 780\text{ см}^{-1}$ используют для определения степени упорядоченности в структуре полимера. Интенсивность этой полосы растет с понижением степени кристалличности образца. В спектрах теломеров, полученных во фреоне (врезка на рис. 3б, кривая 1) и в ацетоне [18], эта полоса более интенсивна, чем в спектре ПТФЭ (врезка на рис. 3б, кривая 2), что может свидетельствовать о более аморфной структуре теломеров по сравнению с ПТФЭ.

Спектральные исследования и квантово-химические расчеты показывают, что в растворах теломера ТФЭ в ацетоне присутствуют цепи из фрагментов CF_2 , сворачивающиеся в спирали. В работе [7] показано, что скручивание макромолекулы происходит при наличии в олигомере более пяти CF_2 -звеньев. Кроме того, имеет место дефектность структуры цепей (полоса 625 см^{-1}), связанная с переходами между право- и левовращающимися участками молекулярных цепей, что также свидетельствует о присутствии в растворе теломера цепей, содержащих более пяти CF_2 -звеньев. Наличие длинных молекулярных цепей подтверждают данные [13], где установлено достаточно широкое молекулярно-массовое распределение. Сопоставления ИК-спектров поглощения теломеров ТФЭ в ацетоне с результатами квантово-химических расчетов показало [35], что продукты теломеризации ТФЭ в ацетоне имеют структурную формулу $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ($n \geq 3$) и связаны друг с другом сильными водородными связями. Это и есть возможная причина образования коллоидных частиц и гелей в процессе теломеризации.

Спектр ЯМР ^{19}F порошка теломера, полученного в ацетоне, представлен несимметричным синглетом, который по форме линии, величине хим. сдвига (42 м.д. относительно сигнала эталонного гексафторбензола) и второму моменту ($22 \pm 2\text{ Гс}^2$) совпадает с параметрами спектра ПТФЭ [18]. Асимметрия синглета связана с анизотропией хим. сдвига ядер фтора в CF_2 -группировках. Очевидно, что с позиции ЯМР ^{19}F , фторуглеродные образования в исследуемом образце имеют строение, аналогичное макромолекулам ПТФЭ, а именно цепочки из CF_2 -группировок. Наличие атомов фтора, входящих в другие молекулярные группировки, выразилось бы в появлении дополнительных линий. Из соотношения интегральных интенсивностей спектральных линий ЯМР ^{19}F следует, что основным продуктом (не менее 90%) в растворе ТФЭ в ацетоне являются теломеры указанного выше строения, причем их строе-

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики теломеров, образующихся в γ -облученных растворах ТФЭ в ацетоне

Образец, №	Концентрация ТФЭ в реакционной смеси, моль/л	M_n	M_w/M_n
1	0.056	250	1.21
2	0.12	470	1.28
3	0.16	490	1.25
4	0.26	500	1.44
5	0.35	520*	1.25
6	0.56	650*	1.29
7	Растворимая фракция образца 2	250	1.41

* Метод ГПХ дает заниженные значения M_n при концентрации ТФЭ в реакционной смеси более 0.25 моль/л [21].

ние не зависит от дозы облучения в интервале 2.5–20 кГр.

Методом гель-проникающей хроматографии исследовано молекулярно-массовое распределение теломеров ТФЭ, полученных γ -облучением растворов мономера с концентрацией от 0.05 до 0.56 моль/л в ацетоне (табл. 2) [21]. С увеличением концентрации ТФЭ в исходном растворе значение степени полимеризации возрастает от $n \sim 3$ до $n \geq 8$. Максимальные значения $n = 12\text{--}15$ определяются пределом растворимости теломеров в ТГФ.

Исследовано морфологическое строение покрытий из теломеров ТФЭ, полученных в ацетоне, на различных подложках (стекло, кремний, слюда) [18, 19, 22–24]. Общая морфологическая картина теломерного образца несколько иная по сравнению с промышленным ПТФЭ. На рис. 4 приведены изображения, полученные с помощью АСМ. Если для фторопласта-4 характерно наличие ламелярных кристаллических структур, то для покрытий из теломеров характерна более разупорядоченная аморфная морфологическая структура. При прогревании теломерных образцов происходит размягчение и подплавление теломеров, что приводит к достаточно ровному сплошному покрытию со свойствами, близкими к ПТФЭ.

Информацию о характере упорядочения макромолекул исследуемого продукта дают рентгеновские дифрактограммы порошка. Вид рентгенограмм фторполимеров сильно зависит от технологии и предыстории образцов, однако во всех случаях наблюдается интенсивный пик, соответствующий брэгговскому углу 18° , и диффузное гало в области $30\text{--}50^\circ$ [17, 36]. На дифрактограммах образцов с высокой степенью кристалличности имеются и другие узкие пики, характерные для кристаллических фаз. Наличие гало связано с особыми формами разупорядочения макромолекул, отличными по топологии от аморфных и

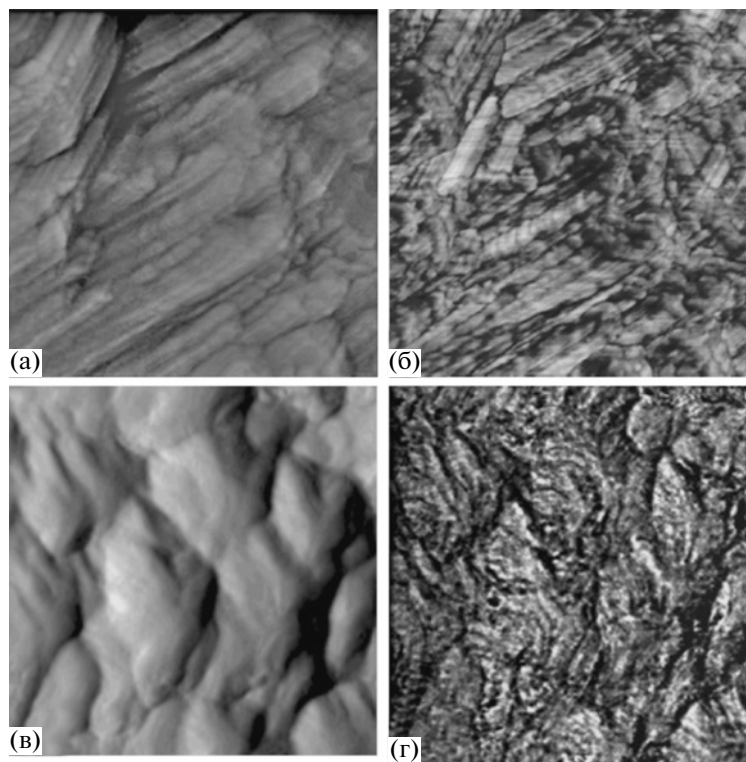


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности: а, б – фторопласт-4 (4.1 × 4.1 мкм); в, г – теломерное покрытие на кремниевой пластинке (4.1 × 4.1 мкм). а, в – амплитудное представление; б, г – фазовое представление.

кристаллических фаз [36, 37]. На рентгенограмме исследуемого порошка (рис. 5) наблюдаются отмеченный пик и гало; другие пики, характерные для кристаллического ПТФЭ (отмечены точками на рис. 5), практически теряются в шумах. Это указывает на малую долю кристаллической фазы в образце при комнатной температуре. Однако как отмечается в работе [23], после нагревания образца до 250°C наблюдаются хорошо просматриваемые кристаллизационные пики в области $2\theta = 30\text{--}40^\circ$, что свидетельствует о возрастании доли кристаллической фазы. Следует отметить, что соотношение интенсивностей основного пика и гало для порошка существенно меньше, чем для образцов промышленного ПТФЭ, что говорит в пользу большего топологического разупорядочения в исследуемом образце. В области углов 2θ , равных 9° и $12\text{--}26^\circ$, наблюдаются диффузные пики, связанные, по-видимому, с наличием аморфной фазы с иным нарушением топологического порядка, чем в фазах, соответствующих гало в области $30\text{--}50^\circ$.

Проведенные исследования процесса с использованием ряда хлорсодержащих телогенов различной природы (хлористый бутил, четыреххлористый углерод, хлороформ, хлористый метилен и ацетон) позволили расположить их в следующей последовательности: Скорость реакции и длина цепи n полученных уменьшаются

в ряду $\text{CCl}_4\text{--CHCl}_3\text{--CH}_2\text{Cl}_2\text{--CH}_3\text{COCH}_3\text{--C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, а растворимость теломеров понижается в ряду $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} \sim \text{CH}_3\text{COCH}_3\text{--CH}_2\text{Cl}_2\text{--CHCl}_3\text{--CCl}_4$.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ТЕЛОМЕРОВ ТФЭ

Для определения термостойкости теломеров использовали сухие порошки, полученные удалением растворителя из раствора. Термические свойства этих теломеров существенно зависят от длины ТФЭ-блока $-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-$ и природы используемого растворителя. Температура, при которой начинается потеря массы образца при нагревании, повышается с увеличением молекулярной массы. Так, для короткоцепочечных теломеров, полученных в ацетоне ($n < 3$), основная потеря массы происходит в температурном интервале $150\text{--}250^\circ\text{C}$ и обусловлена их испарением. Для более длинных цепей потеря массы наблюдается в области $400\text{--}540^\circ\text{C}$ и связана с термодеструкцией продукта [22]. Методами АСМ и ИК-спектроскопии показано [23], что прогрев продукта приводит к изменениям как его молекулярного, так и супрамолекулярного строения. До 150°C макромолекулы фторполимера представляют собой главным образом спиральные цепи разной длины, преимущественно короткие, сформированные из фрагментов $-\text{CF}_2-$ с терминальными группами $-\text{CH}_2\text{--C=O--CH}_3$ и $-\text{CHF}_2$. Измене-

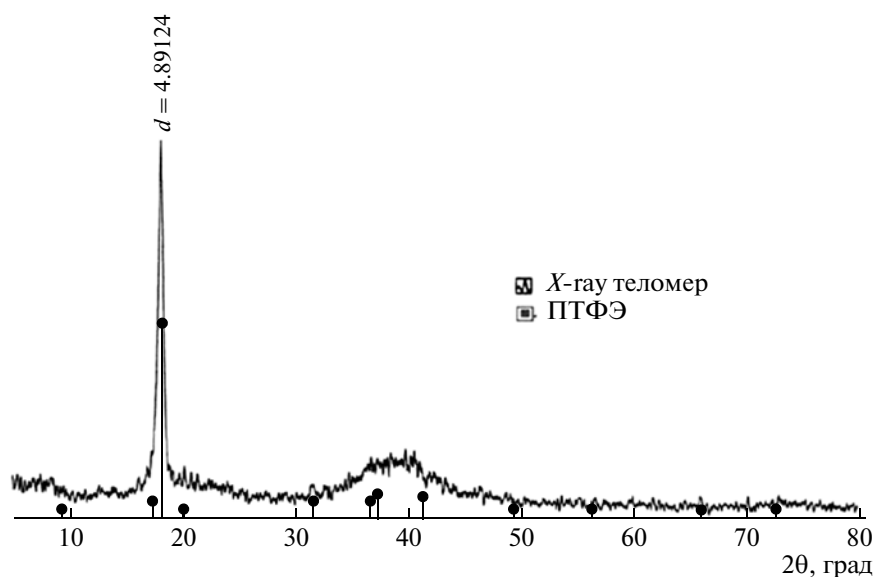


Рис. 5. Дифрактограмма порошкообразного продукта, полученного после высыхания теломерного раствора ТФЭ в ацетоне. Точками обозначено положение кристаллических рефлексов для ПТФЭ.

ния молекулярной структуры на начальном этапе (до 200°C) связаны с перестройкой концевых групп полимера, скорее всего в области С=О связи, при более высоких температурах после сублимации низкомолекулярных фракций на подложке остаются фракции со структурой, аналогичной молекулярным структурам цепей ПТФЭ.

Аналогичная картина наблюдается и для теломеров, полученных в хлористом бутиле. На рис. 6 приведены термограммы теломеров с длиной цепи 7–16 звеньев, образующихся в смесях ТФЭ и C_4H_9Cl с содержанием ТФЭ от 0.67 до 1.95 моль/л. Температура, при которой происходит 50% потеря массы образцов, существенно зависит от исходной концентрации мономера в реакционной смеси (рис. 6а). Для образца теломера, полученного при облучении смеси, содержащей 0.67 моль/л ТФЭ, на дифференциальной кривой ТГА наблюдается один слегка асимметричный пик при ~190°C (рис. 6б, кривая 1), что свидетельствует о наличии в теломере некоторого количества более термостабильного продукта. Растворимая низкомолекулярная фракция теломера в этих образцах составляет не менее 70%, и, по-видимому, пик в области 190°C характеризует ее термостойкость и может быть использован для качественной оценки состава теломера, т.е. позволяет судить об относительном количестве низкомолекулярного теломера с длиной цепи n до 7 звеньев. При исходной концентрации ТФЭ 1.12 моль/л на кривой кроме пика в области 190°C наблюдается пик в области 340°C, который свидетельствует о более высокой термостойкости и молекулярной массе продукта (рис. 6б, кривая 2). Средняя длина цепи n , рассчитанная по результа-

там элементного анализа, составляет ~12 звеньев ТФЭ. При дальнейшем увеличении концентрации ТФЭ до 1.95 моль/л на кривой появляется третий пик в области 540°C, характеризующий разложение высокомолекулярного ПТФЭ. Средняя длина цепи в этих образцах теломера, по данным элементного анализа, составляет ~16 звеньев.

На рис. 7 приведены данные о термической стабильности теломеров, полученных при сравнимых концентрациях ТФЭ в хлорсодержащих растворителях и фреоне [25, 27–29], позволяющие провести сравнительный анализ их термостойкости. Очевидно, что с увеличением длины ТФЭ-блока термостабильность полученных теломеров возрастает. Так, 50%-ная потеря массы теломеров, полученных в хлористом бутиле ($n \sim 12.5$), хлороформе ($n \sim 45$) и фреоне ($n \sim 160$), происходит при 325, 470 и 550°C соответственно. На кривой ДТГ теломеров во фреоне в отличие от хлорсодержащих теломеров наблюдается один пик с максимумом 550°C, который соответствует разложению высокомолекулярного ПТФЭ. Следует отметить, что все теломеры, полученные во фреоне, независимо от концентрации ТФЭ (0.43–1.74 моль/л) обладают такой термостабильностью [29]. Сравнительный анализ показывает, что из исследованных теломеров более термостойкими являются теломеры, полученные во фреоне и четыреххлористом углероде, менее термостойкими – в ацетоне и хлористом бутиле. Температура термодеструкции полученных теломеров, близкая к промышленному ПТФЭ (тефлон, фторопласт-4), делает эти материалы перспективными для создания термостойких защитных покрытий и композитов.

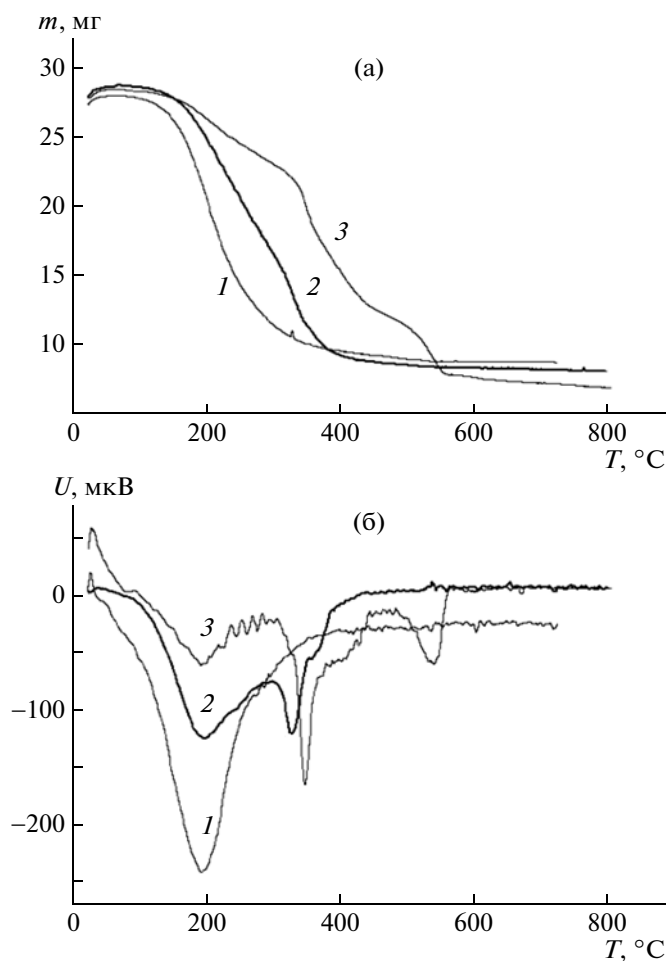


Рис. 6. Кривые ТГ (а) и ДТГ (б) теломеров, полученных в C_4H_9Cl при концентрации ТФЭ в растворе 0.67 (1), 1.12 (2) и 1.95 моль/л (3).

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕЛОМЕРОВ ТФЭ

Полученные растворы теломеров ТФЭ имеют перспективу применения для создания защитных, гидрофобных, антиадгезионных и антифрикционных покрытий на различные изделия, фторопластовых смазок для уменьшения трения, а также для создания различных функциональных нанокompозитов. Жидкофазное состояние продукта не вызывает трудностей в создании покрытий и допускает использование традиционных способов (кистью, окунанием, пульверизатором).

Теломеры, полученные в хлористом бутиле и ацетоне с использованием реактора постоянного давления [20], нашли применение для пропитки тканей и создания на них защитных гидрофобных покрытий с помощью традиционных жидкофазных технологий. В результате совместных исследований, проведенных в Институте химии рас-

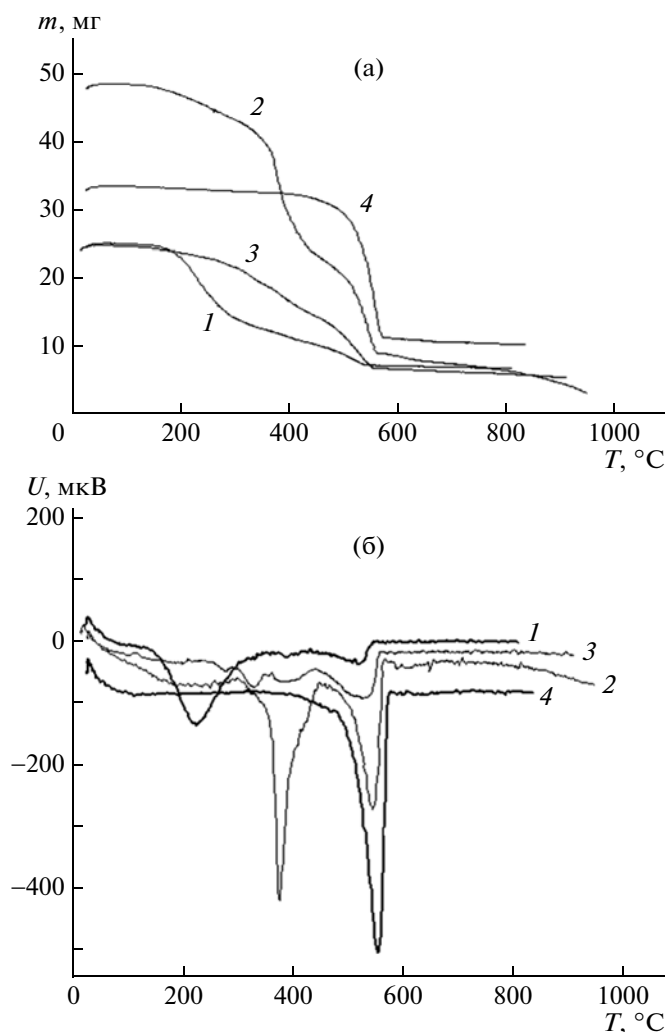


Рис. 7. Кривые ТГ (а) и ДТГ (б) теломеров, полученных в смесях C_4H_9Cl и 1.1 моль/л ТФЭ (1), $CHCl_3$ и 1.13 моль/л ТФЭ (2), CCl_4 и 1.2 моль/л ТФЭ (3), $C_2Br_2F_4$ и 0.87 моль/л ТФЭ (4).

творов РАН (Иваново) и Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка), разработаны физико-химические основы и технологии придания полиэфирным текстильным материалам гидрофобности за счет формирования на их поверхности нано- или ультратонкой пленки фторсодержащего полимера [38–40].

Сочетание предварительной активации полиэфирной ткани (обработка плазмой низкого давления, химическая активация) и приема “истирающего” воздействия на фторполимерную пленку обеспечивает ультрагидрофобность полиэфирной ткани. Технология, основанная на использовании раствора теломеров торговой марки “ЧЕРФЛОН®” имеет следующие преимущества: простота нанесения покрытия (с помощью форсунок), возможность значительного повышения его эффективности и прочности с помощью существующего оборудования (каландрирование),

Таблица 3. Значения краевых углов смачивания θ и водопоглощения при эксплуатационных воздействиях

Число звеньев ТФЭ в теломере (растворитель)	$\theta_{\text{исх}}$, град	θ , град			Водопоглощение, %
		истирание	стирка	химчистка	
5–6 (ацетон)	129 ± 3	131 ± 3	128 ± 3	132 ± 3	18.0
<12–14 (хлористый бутил + ацетон)	130 ± 3	134 ± 3	128 ± 3	130 ± 3	4.9
12–14 (хлористый бутил)	130 ± 3	137 ± 3	123 ± 3	136 ± 3	13.0
Nuva ТТН	132 ± 4	117 ± 4	108 ± 5	126 ± 5	12.0

возможность обработки готовых изделий или участка изделия, односторонняя гидрофобизация тканей. Эта технология может быть использована для производства воздушных фильтров на основе полипропиленового нетканого материала, применяемых во влажных помещениях. В таких фильтрах остро нуждается промышленность. Особенности гидрофобизации текстильных материалов на основе фторсодержащих теломеров ТФЭ описаны в работе [40].

Проведены испытания тканей, обработанных растворами теломеров. Образцы подвергались 100 истирающим циклам, пяти стиркам в стандартных машинах-автоматах с моющим средством и пяти химчисткам в перхлорате с добавлением усилителя химической чистки. Устойчивость эффекта гидрофобности определяли по краевому углу смачивания ткани после эксплуатационного воздействия. Показатели (краевые углы смачивания, водопоглощение), полученные при использовании теломеров, не уступают, а в ряде случаев превосходят показатели препарата Nuva ТТН, считающегося лучшим (табл. 3). Отметим, что такие высокие показатели достигаются при существенно меньшем расходе раствора теломеров, чем дисперсии препарата Nuva ТТН. Другим преимуществом использования теломеров является отсутствие в формируемой ими защитной пленке следов ПАВ, которые содержатся на ткани, обработанной дисперсией препарата Nuva ТТН, что обеспечивает снижение способности ткани к сухому загрязнению.

Несомненный интерес представляет использование фторсодержащих теломеров для создания антифрикционных покрытий на металлических режущих инструментах (пилы и т.д.), которые могут применяться в деревообрабатывающей промышленности [41]. Покрытие пил на основе фторсодержащих теломеров обеспечивает уменьшение энергозатрат как минимум в 2–3 раза при резании и фрезеровании древесины, при этом в 2–3 раза возрастает возможность увеличения скорости подачи материала, значительно повышается качество пиломатериалов, при этом не требуется использование чистовой обработки.

На основе синтезированных теломеров ТФЭ получены функциональные нанокомпозитные материалы ZnO/ПТФЭ и CeO₂/ПТФЭ с равномерным распределением частиц наполнителя в матрице, характеризующиеся стабильной интенсивной

фотолюминесценцией в видимой области спектра [42]. Эти материалы могут найти применение в качестве люминесцентных маркеров для защиты от фальсификации и выявления контрафакта.

На основе полититаната калия и теломеров ТФЭ получен новый композиционный материал трибологического назначения [43]. Показано, что 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, чем у аналогичной смазки 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиационно-химическим способом синтезированы новые растворы фторсодержащих теломеров $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$ с различными функциональными концевыми группами R_1 и R_2 (C_4H_9 , C_4H_8Cl , CH_2Cl , $CHCl_2$, Cl , H , CH_3 , $COCH_3$, CH_2COCH_3 и др.) и длиной ТФЭ блока n . Для этого в качестве телогенов были использованы растворители различной природы (хлористый бутил, четыреххлористый углерод, хлороформ, хлористый метилен, ацетон, фреоны и др.). Свойства и возможности практического применения полученных теломеров определяются длиной ТФЭ-блока n и природой концевых групп R_1 и R_2 .

В результате проведенных исследований разработана общая технологическая схема процесса, проведено исследование его кинетики и механизма, состава и строения полученных продуктов, определены необходимые параметры (концентрация ТФЭ, доза γ -облучения и др.) проведения радиационно-химического синтеза теломеров с наиболее оптимальными свойствами и технологичностью для создания композиционных материалов и нанесения защитных покрытий. Нарботка опытных партий проводилась в специально разработанном реакторе, позволяющем поддерживать постоянную концентрацию мономера (давление) в ходе процесса.

Растворы теломеров ТФЭ могут применяться для пропитки тканей, дерева, асбеста и др., для создания тонких уникальных покрытий на развитых поверх-

ностях (силикагели, песок), деталях сложной конфигурации, там, где невозможно нанесение покрытий из высокомолекулярного ПТФЭ. Использование растворов теломеров ТФЭ позволяет преодолеть трудности создания композитов и защитных покрытий на основе промышленного ПТФЭ, связанные с его нерастворимостью и невозможностью применения жидкофазных технологий.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности создания радиационно-химической технологии производства растворов фтортеломеров и их использования для получения композиционных материалов и нанесения защитных, гидрофобных, антифрикционных фторполимерных покрытий на изделия различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бузник В.М. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 7.
- Ameduri B., Boutevin B. // Well_Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. Amsterdam; Boston; Heidelberg; London; New York: Elsevier, 2004.
- Bauduin G., Boutevin B., Bertocchio R., Lantz A., Verge C. // J. Fluorine Chem. 1998. V. 90. P. 107.
- Peavy R.E. Pat. 5310870. USA. 1994.
- Romack T.J., Combes J.R., DeSimone J.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 1724
- Kotov S., Kostov G., Balbolov E. // React. Kinet. Catal. Lett. 1998. V. 63. No 1. P. 107.
- Boneva S., Kotov St. // Chromatographia. 1992. V. 34. № 9/10. P. 475.
- Wlassics I., Tortelli V. // J. Fluorine Chem. 2006. V. 127. P. 240.
- Безр А.А., Загорец П.А., Иноземцев В.Ф. // Атом. энергия. 1970. Т. 29. С. 461.
- Jeffrey G.C. Pat. 3235611. USA. 1966.
- Fearn J.E. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1971. V. 75. P. 41.
- Ono Y., Ukishashi H. // Chem. Abstr. 1970. V. 74. P. 99234.
- Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. А. с. 665747 СССР // Б.И. 2008. № 3. С. 1208.
- Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 307.
- Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. Пат. 2381237. РФ. 2010.
- Свидетельство на товарный знак (обслуживание) № 351414. "ЧЕРФЛОН®". 2007.
- Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Кайдалова Т.А., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Курявый В.Г., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1641.
- Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 66.
- Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 5. С. 393.
- Большаков А.И., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 512.
- Кузаев А.И., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 7. С. 1122.
- Ким И.П., Кирюхин Д.П., Колесникова А.М., Курявый В.Г., Бузник В.М. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 1. С. 25.
- Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Курявый В.Г., Меркулов Е.Г., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б. // Перспективные матер. 2009. № 5. С. 69.
- Kiryukhin D.P., Bouznic V.M., Kim I.P., Kiryukhin D.P. // Mendeleev Commun. 2009. № 19. P. 172.
- Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Куц П.П., Большаков А.И. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 1. С. 40.
- Большаков А.И., Кичигина Г.А., Колесникова А.М., Кирюхин Д.П. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 4. С. 656.
- Кичигина Г.А., Куц П.П., Колесникова А.М., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 5. С. 431.
- Большаков А.И., Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 6. С. 517.
- Кичигина Г.А., Куц П.П., Большаков А.И., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 3. С. 187.
- Большаков А.И., Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 6. С. 437.
- Пшежецкий Л.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.
- Радиационная стойкость органических материалов. Справочник / Под ред. В.К. Милинчука, В.И. Тупикова. М.: Энергоатомиздат, 1986.
- Ким И.П., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 5. С. 406.
- Ким И.П., Перепелицина Е.О., Шестаков А.Ф., Шульга Ю.М., Куница А.А. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 6. С. 511.
- Ким И.П., Шульга Ю.М., Шестаков А.Ф. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 1. С. 46.
- Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М., Игнатъева Л.Н., Антипов Е.М. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 651.
- Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Ребров А.В., Игнатъева Л.Н., Антипов Е.М. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 657.
- Пророкова Н.П., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Никитин Л.Н. // Химические технологии. 2010. Т. 11. № 4. С. 213.
- Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Хорев А.В., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Большаков А.И., Кичигина Г.А. // Хим. волокна. 2010. № 2. С. 25.
- Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кирюхин Д.П., Никитин Л.Н., Бузник В.М. // Рос. хим. журн. 2011. Т. 55. № 3. С. 14.
- Бузник В.М., Кирюхин Д.П. // Тез. докл. Междунар. конф. "Нанотехнологии и наноматериалы в лесном комплексе". Мытищи, 2011. С. 32.
- Иванов В.К., Шапорев А.С., Кирюхин Д.П., Большаков А.И., Гиль Д.О., Кичигина Г.А., Козик В.В., Бузник В.М., Третьяков Ю.Д. // Докл. РАН. 2010. Т. 431. № 5. С. 630.
- Юрков Г.Ю., Бузник В.М., Гороховский А.В., Кирюхин Д.П., Вопилов Ю.Е. // Тез. докл. Междунар. научн.-техн. конф. "Полимерные композиты и трибология". Гомель, 2011. С. 234.