

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФТОРПОЛИМЕРЫ. СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Л. Н. Игнатьева¹, *, В. А. Машенко¹, О. М. Горбенко¹, В. М. Бузник¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

*E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022;
после доработки 10.04.2023;
принята в печать 20.04.2023

В работе приведены результаты исследования морфологии, строения и термических свойств низкомолекулярных фторполимеров, полученных термогазодинамическим способом, путем радиационно-индуцированной теломеризации и прямым фторированием парафинов. Выявлено, что независимо от способа получения полимера при повторной пиролитической переработке формируются новые низкомолекулярные фторполимеры.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, низкомолекулярные фракции политетрафторэтилена, теломеры, сополимеры этилен-тетрафторэтилена, морфология, молекулярная структура, термические свойства.

DOI: 10.31857/S0207401X23110031, EDN: VDVQPZ

1. ВВЕДЕНИЕ

Фторполимеры – искусственные материалы, в которых часть или все атомы водорода замещены на фтор [1, 2]. Среди них наиболее изученным и практически значимым является политетрафторэтилен (ПТФЭ) – материал, обладающий высокой термической устойчивостью, низкой теплопроводностью, прекрасными электроизоляционными свойствами и наиболее высокой среди всех известных полимеров химической стойкостью. Политетрафторэтилен не стареет, не горюч, не растворяется ни в одном растворителе, имеет рекордно низкий коэффициент трения, и поэтому считается лучшим антифрикционным материалом в условиях сухого трения. В отличие от сложных биополимеров [3] ПТФЭ один из немногих искусственных полимеров, который проявляет биологическую совместимость в отношении живых тканей [4]. Однако потребности современных технологий диктуют необходимость улучшения эксплуатационных характеристик даже такого уникального материала. Стоимость его по сравнению с углеводородными полимерами высока, механическое изготовление из него изделий сопровождается большим количеством плохо перерабатываемых отходов, но главное, его нерастворимость ни в одном из традиционных растворителей затрудняет применение жидкофазных технологий. Для расширения возможностей использования ПТФЭ применяют различные технологии [4–7], некоторые из которых нацелены

на получение низкомолекулярных форм ПТФЭ [4, 6, 7]. Такие формы, сохраняя ценные свойства ПТФЭ, зачастую приобретают новые, нехарактерные для высокомолекулярных полимеров. Как правило, они разработаны и используются разными исследователями и, к сожалению, отсутствует их единый анализ.

Задача данной работы – познакомить читателей с основными представителями низкомолекулярных фторполимеров, способами их получения, строением и свойствами.

2. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФТОРПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ТЕРМОГАЗОДИНАМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Результативным методом переработки политетрафторэтилена и превращения его в низкомолекулярный ультрадисперсный порошок (УПТФЭ, выпускаемый под торговой маркой “ФОРУМ”) является разработанный в Институте химии ДВО РАН термогазодинамический способ [8–10], суть которого заключается в термодеструкции ПТФЭ в потоке инертного газа и среде выделяющихся газообразных продуктов термодеструкции. Проведенные исследования, подробно описанные в работах [4, 11–14], обеспечили организацию на базе Института химии ДВО РАН опытного производства эффективной антифрикционной противоизносной и энергосберегающей добавки к машин-

ным маслам и смазкам. Изучение молекулярного строения порошка УПТФЭ методом ИК-спектроскопии показало практически полное сходство спектров ПТФЭ и УПТФЭ [15, 16], за исключением появления в ИК спектре УПТФЭ высокочастотной полосы при 1786 см^{-1} .

Для интерпретации процессов, происходящих в углеводородных полимерах, в том числе и еще не синтезированных, успешно применяется квантово-химическое моделирование [17]. Данный подход был использован для интерпретации спектров УПТФЭ. На основании результатов проведенных квантовохимических расчетов [18] и экспериментальных работ [19, 20] полоса при 1786 см^{-1} в спектре УПТФЭ была отнесена к колебаниям $-\text{CF}=\text{CF}_2$ концевых групп, образующихся в результате деструкции олигомерных фрагментов. Заметим, что в работах [19, 20] деструкция ПТФЭ достигалась путем облучения. Сделанный в работах [15, 16, 18] анализ позволил заключить, что по строению молекулы УПТФЭ так же, как и ПТФЭ [21], представляют собой скрученные в спираль цепи, составленные из фрагментов CF_2 . Но, в отличие от “бесконечных” молекул ПТФЭ, они состоят в среднем из 30 фрагментов CF_2 , замыкающимися концевыми группами $-\text{CF}=\text{CF}_2$ [4].

Другое отличие порошка УПТФЭ от ПТФЭ состоит в широком интервале термического разложения [22]: от 50 до 550°C , тогда как в промышленных образцах ПТФЭ он составляет 425 – 570°C . Это связано с наличием в составе УПТФЭ фаз с различной молекулярной массой макромолекул, и, как следствие, различной термической устойчивостью. Последнее дает возможность разделения УПТФЭ на фракции с различными молекулярными массами. В серии статей [22–26] описаны способы получения и представлены результаты изучения низкомолекулярных фракций УПТФЭ, выделенных при температурах 50 , 60 , 70 , 80 , 90 и 100°C . Разделение фракций осуществляли на установке и по методике, описанных в работе [22]. Выделение фракций осуществляли путем сублимации порошка УПТФЭ в изотермических условиях при заданных температурах до тех пор, пока на поверхности хладоприемника не прекращалось появление полимерного продукта. Порошок, остававшийся в колбе-реакторе после отбора каждой фракции, продолжали нагревать и каждый раз, повышая температуру на 10°C , отбирали новую порцию продукта. Следует заметить, что именно эти фракции растворимы в сверхкритическом диоксиде углерода [4].

В ходе изучения морфологии и фазового состава [24, 18] выявлено, что низкомолекулярные фракции материала УПТФЭ при температурах 50 – 100°C характеризуются пленочным строением,

слоевой упаковкой и парафиноподобным фазовым составом. Методом хромато-масс-спектрометрии [23–26] было обнаружено, что выделенные образцы представляют собою смесь насыщенных и ненасыщенных фторуглеродов состава $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ и C_nF_{2n} . Характер хроматограмм показал, что количественный состав фракций зависит от температуры их выделения. Фракция, выделенная при температуре 50°C , представлена легкими фторуглеродными молекулами с числом атомов углерода от 4 до 10 ; при 60°C – от 5 до 11 , при 70°C – от 6 до 12 , при 80°C – от 6 до 13 , при 90°C – от 7 до 14 и при 100°C – от 8 до 15 .

Анализ молекулярного строения, выполненный методами ИК- и ^{19}F ЯМР-спектроскопии [24, 27], показал, что фракции представлены цепочечными структурами, составленными из фрагментов связи $-\text{CF}_2-$, и, так же, как и в УПТФЭ, молекулы замыкаются концевыми группами $-\text{CF}_3$ и $-\text{CF}=\text{CF}_2$ (рис. 1а). Спектры ЯМР ^{19}F молекул разной длины [27] различаются значениями интенсивности сигналов фрагментов $-\text{CF}_2$ и концевых $-\text{CF}_3$ -групп. Соотношение интенсивностей сигналов, относящихся к $-\text{CF}_3$ и $-\text{CF}_2$, хорошо описывается линейной зависимостью (рис. 1б), что может быть качественным способом оценки длины цепи.

Подобная зависимость была получена и при анализе ИК-спектров. Соответствующая колебаниям концевых групп $-\text{CF}=\text{CF}_2$ полоса при 1786 см^{-1} хорошо просматривается в ИК-спектрах всех выделенных фракций (рис. 2), наблюдается уменьшение интенсивности этой полосы по мере возрастания температуры выделения фракции. Поскольку интенсивность этой полосы зависит от числа концевых групп то, анализируя соотношение интенсивностей полос, характеризующих колебания фрагментов CF_2 (1154 см^{-1}) в цепи и концевой группы $-\text{CF}=\text{CF}_2$ (1786 см^{-1}), можно получить информацию о длине цепи. Обоснованием правомерности использования полученной экспериментально зависимости для получения информации о длине цепи служат данные квантовохимических расчетов (рис. 3а), проведенных для молекул $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}=\text{CF}_2$ ($n = 6$ – 14) [24]. На рис. 3б показана полученная по результатам квантовохимических расчетов корреляция между длиной молекулы (число фрагментов CF_2°) и величиной отношения пиковых интенсивностей полос при 1154 и 1786 см^{-1} в расчетных ИК-спектрах.

Изучение методом термогравиметрии (ТГ) термических свойств полимерных продуктов, выделенных из УПТФЭ при температурах 50 , 60 , 70 , 80 , 90 и 100°C [24] (на рис. 4 – Ф-50, Ф-70, Ф-100) показало, что потеря массы во всех фракциях

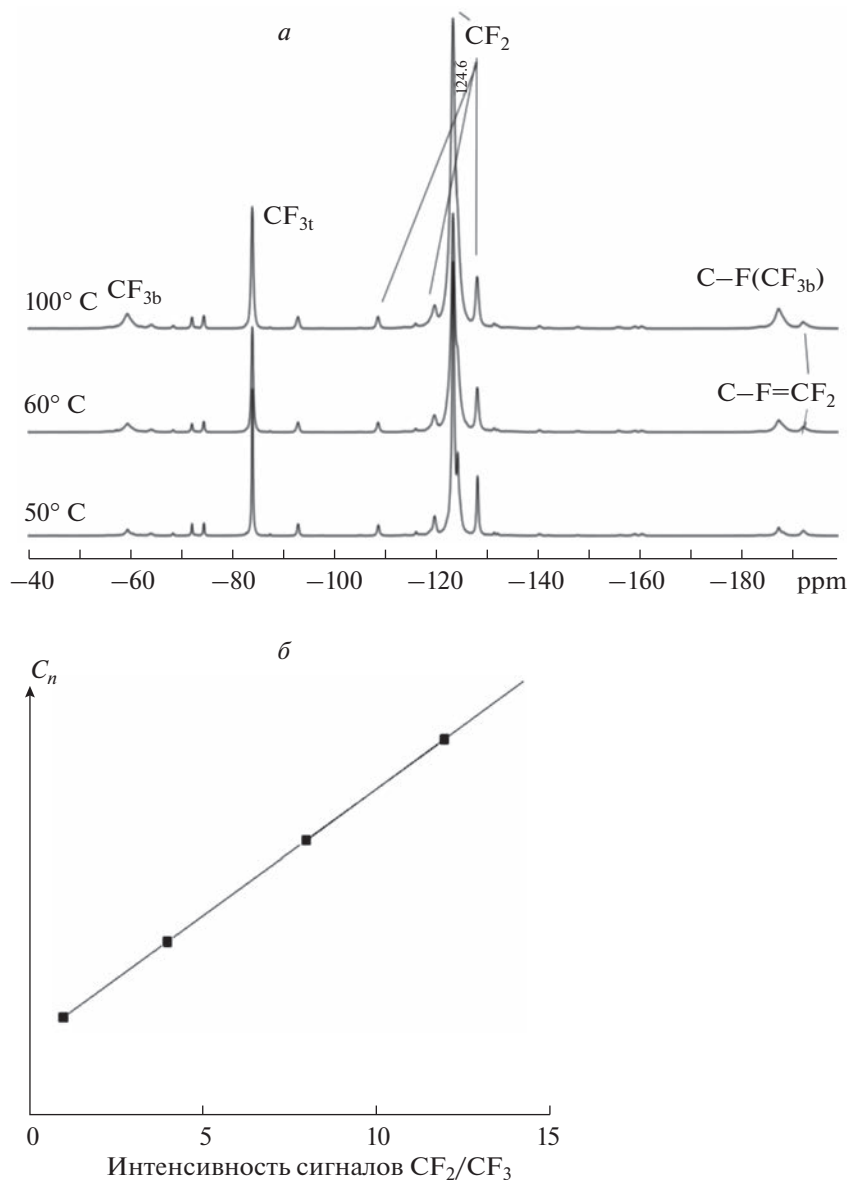


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{19}F фракций УПТФЭ, выделенных при температурах 50, 60, 100°C (а); расчетная зависимость интенсивностей линий ЯМР ^{19}F от длины олигомера (б).

протекает в две стадии. На первой — происходит освобождение исходной полимерной фракции от низкомолекулярных продуктов, летучих при низких температурах, на второй — активное, сопровождающееся интенсивным ростом газоотделения, предположительно, разложение полимерной фракции. Эндотермический пик, связанный с плавлением, на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдали на всех термограммах, но, поскольку в составе каждой фракции присутствуют молекулы разной длины, повышение температуры плавления приводило к тому, что более высокотемпературные фракции (80, 90 и 100°C) начинали активно те-

рять массу до плавления образца, низкомолекулярные — после плавления.

Газообразные продукты, получаемые при термообработке фракций, выделенных из УПТФЭ

В работах [25, 26, 28] методом ИК-спектроскопии изучались газообразные продукты, получаемые из вышеописанных фракций УПТФЭ путем нагревания последних в изотермических условиях. Анализ газообразных продуктов, выделяемых при нагревании фракций, проводили с использованием комплекса оборудования DSC 204F1 — TG 209 F1— TENSOR 27. На рис. 2 представлены

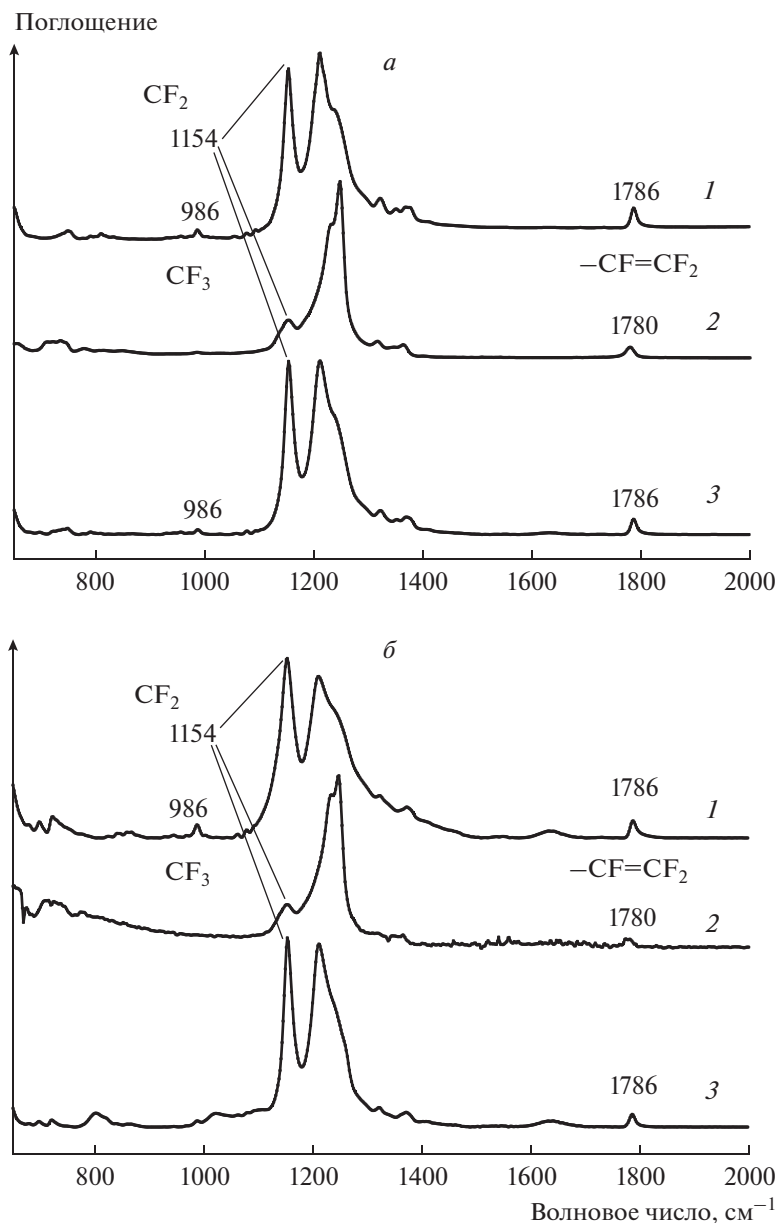


Рис. 2. ИК-спектры фракций, выделенных при температурах 50 (а) и 100°C (б): 1 – исходный; 2 – газовая фаза при наибольшем выделении; 3 – фракция после конденсации.

ИК-спектры газовой фазы и порошков (исходных и собранных после конденсации).

Сравнение ИК-спектров образцов, собранных после конденсации, показывает большое сходство с ИК-спектрами исходных фракций, причем независимо от температуры выделения исходной фракции. В спектрах хорошо видны не только полосы с наибольшей интенсивностью при 1211 и 1154 cm^{-1} , характеризующие колебания групп $-\text{CF}_2$, но и малоинтенсивные полосы при 1786 и 986 cm^{-1} , которые относятся к колебаниям конечных олефиновых групп $-\text{CF}=\text{CF}_2$ и $-\text{CF}_3$ -групп в боковых ветвях соответственно. Выполненные

квантовохимические расчеты модельных молекул C_nF_{2n} и $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ [18, 29, 30] (табл. 1) позволили заключить, что после конденсации газовой фазы формируется низкомолекулярный полимер со структурой, подобной структуре исходного образца: цепь из фрагментов $-\text{CF}_2$, замыкающаяся фрагментами $-\text{CF}=\text{CF}_2$, и имеющая в своей структуре боковые разветвления из $-\text{CF}_3$ -групп.

ИК-спектры газовой фазы (рис. 2, линия 2) кардинально отличаются от ИК-спектров как исходных образцов, так и образцов, полученных после конденсации. Полоса при 1154 cm^{-1} , характеризующая колебания групп CF_2 , сохраняется,

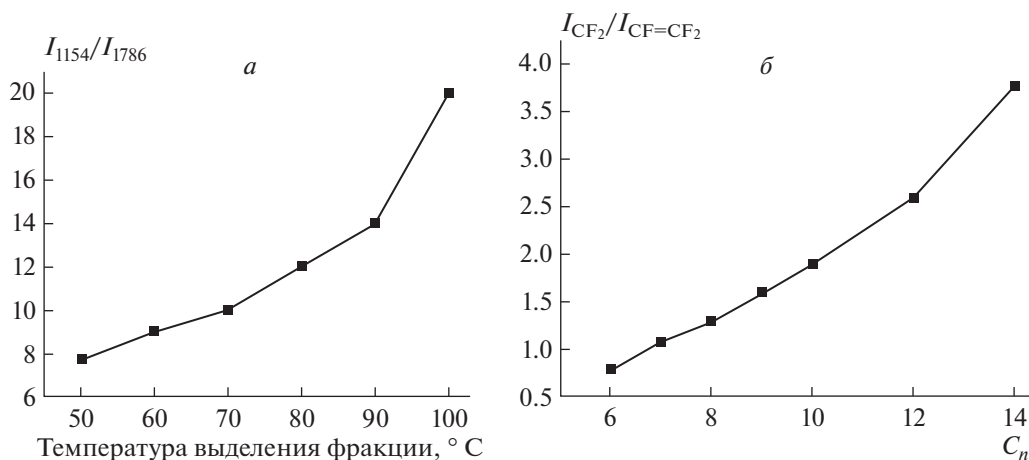


Рис. 3. Экспериментальная зависимость отношения интенсивностей I_{1154}/I_{1786} полос в ИК-спектрах фракций, выделенных при разных температурах (а); расчетная зависимость соотношения интенсивностей I_{1154}/I_{1786} от числа CF_2 (б).

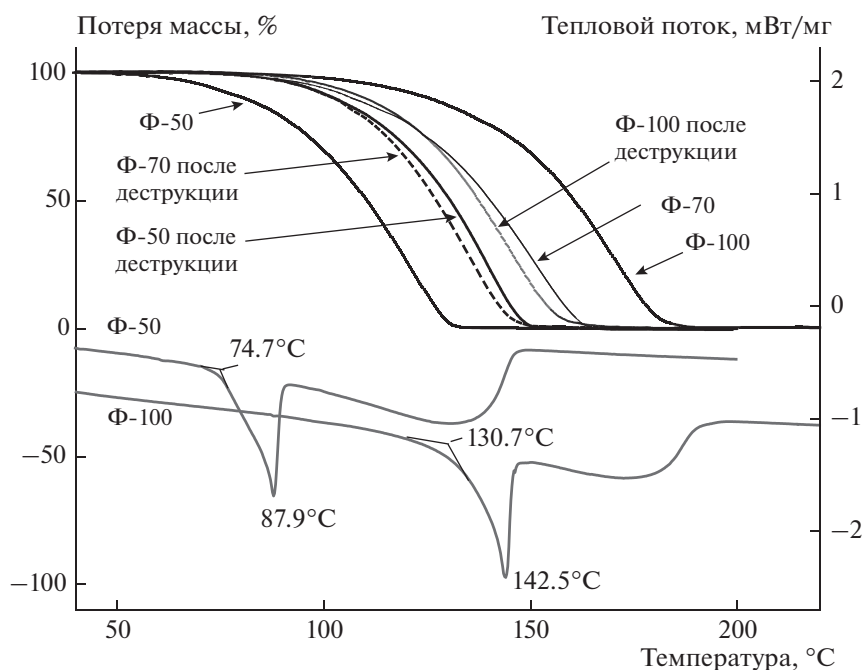
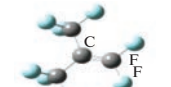
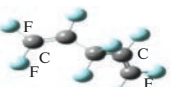
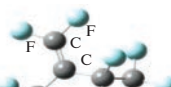
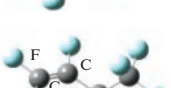
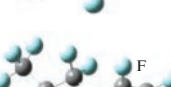
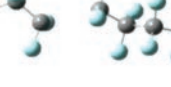


Рис. 4. Термограммы образцов, выделенных при температурах 50 (Ф-50), 70 (Ф-70) и 100°C (Ф-100); кривые потери массы исходных фракций, выделенных при температурах 50, 70 и 100°C и образцов, полученных после деструкции [26].

свидетельствуя о присутствии цепочечных молекул в газовой фазе, но она малоинтенсивна по сравнению с полосой колебаний концевых групп, если последней считать полосу, наблюдаемую при 1780 см^{-1} . Полоса при 986 см^{-1} в ИК-спектрах газовых фаз не наблюдается, следовательно, боковые $-CF_3$ -ответвления в молекулах отсутствуют. Отношение интенсивностей полос $I_{1154}/I_{1780} \sim 3-4$, согласно закономерности, выявленной в работе [24], показывает, что если в составе газовой фазы каждой фракции присутствуют цепи, то в

составе цепи — не более 3–4 фрагментов CF_2 . В ИК-спектрах газовой фазы наиболее интенсивна полоса при 1247 см^{-1} . Эта полоса, по данным работы [18], может свидетельствовать об образовании молекул C_2F_6 , а также концевых $-CF_3$ -групп, количество которых значительно увеличивается в случае образования коротких молекул типа C_nF_{2n+2} . Сдвиг полосы, соответствующей колебаниям концевой группы $-CF=CF_2$, на 6 см^{-1} (согласно данным работы [18] и табл. 1) можно объяснить присутствием молекул $CF_2=CFCF_2CF=CF_2$. По

Таблица 1. Рассчитанные значения частот полос в ИК-спектрах модельных образований

Образование	$\nu(-CF=CF_2)$, cm^{-1} *	Модель
$CF_3CF_2CF=CF_2$	1786	
$CF_3C=CF_2CF_3$	1716	
$CF_2=CFCF_2CF=CF_2$	1780	
$CF_3C=CF_2CF_2CF_3$	1710	
$CF_3CF \cdot CF=CF_2$	1645	
$CF_3(CF_2)_3CF=CF_2$	1786	
$CF_3(CF_2)_4CF=CF_2$	1786	
$CF_2=CFCF_2CF_2 \cdot CF_2CF_2CF=CF_2$	1778	
$CF_2=CFCF_2CF_2 \cdot CF_2CF_2CF=CF_2$	1780	
$CF_2=CF(CF_2)_2CF_2 \cdot CF_2(CF_2)_3CF_3$	1783	
$CF_2=CF(CF_2)_5CFCF_3(CF_2)_4CF_3$	1786	

* Шкалирующий коэффициент $K = 0.878$ [4].

результатам расчета ИК-спектра такой молекулы значение $\nu(-CF=CF_2)$ равно 1780 см^{-1} . Расчетные данные (табл. 1) показывают, что значение частоты $\nu(-CF=CF_2)$ около 1780 см^{-1} характерно также для радикальных структур. Такие образования

нестабильны и должны стремиться к объединению радикальных фрагментов в молекулы при конденсации газовой фазы. Именно это и приводит к тому, что структуры конденсированных фаз строятся из более длинных молекул. Таким об-

разом, анализ ИК-спектров показывает, что при нагревании происходит деструкция, и механизм деструкции аналогичен для всех исследуемых фракций.

С другой стороны, отношение интенсивностей I_{1154}/I_{1786} в ИК-спектрах обеих исходных фракций, полученных после конденсации, составляет ~ 13 – 15 . Иными словами, при конденсации происходит не восстановление каждой фракции, а формирование новой, усредненной. Эта фракция формируется из молекул C_2F_6 , C_5F_8 и радикалов, образующихся в результате деструкции полимера. Новая фракция должна иметь теплофизические характеристики, отличные от таковых для фракций, полученных при температурах 50, 70 и 100 °С. Результаты работы [26], представленные на рис. 4, наглядно подтверждают это предположение. Термогравиметрические кривые потери массы для трех фракций, полученных после конденсации, не совпадают с ТГ-кривыми, соответствующими кривым для исходных образцов. При этом все три ТГ-кривые фракций после конденсации близки друг к другу.

3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В РАСТВОРИТЕЛЯХ

Среди путей решения проблемы создания низкомолекулярных полимеров уже много лет вызывают интерес публикации по радиационно-индуцированной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) [7, 31, 32]. Особый интерес вызывает цикл системных работ по радиационно-индуцированной теломеризации и полимеризации ТФЭ, выполняемые коллективом под руководством Кирюхина Д.П. в Институте проблем химической физики РАН [33–37]. Метод заключается во введении в жидкий растворитель газообразного тетрафторэтилена с последующим облучением смеси. Радиационно-индуцированная (γ -излучением) теломеризация ТФЭ в растворе, как средство создания материалов, близких по свойствам к ПТФЭ, позволяет получать растворимые олигомеры (теломеры) с заданными концевыми группами, инициируя радикалы, образующиеся под действием облучения растворителя, в котором осуществляется синтез. Продуктами реакции являются теломеры с концевыми звеньями из молекулярных фрагментов используемых растворителей, которые действуют как телогены. Передача цепи протекает при взаимодействии активных центров или растущих радикалов с растворителем [38]. В результате эффективного переноса цепи образуются теломеры с общей формулой $R1-(C_2F_4)_n-R2$, состоящие из n звеньев C_2F_4 , на концах которых находятся фрагменты агентов переноса цепи (R1 и R2), которые являются фрагментами молекул телогенов.

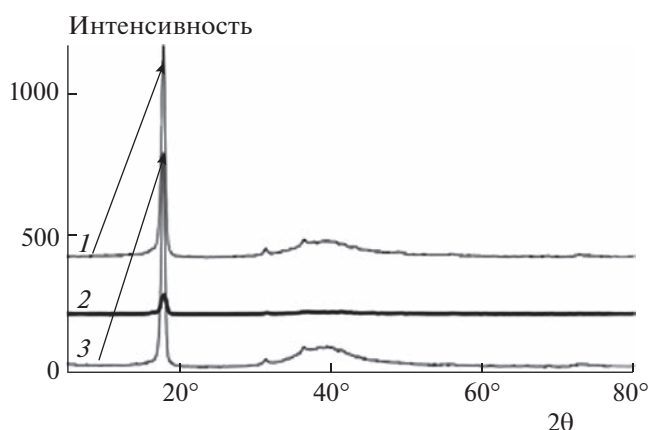


Рис. 5. Рентгенограммы теломеров, полученных с различными телогенами: 1 — ацетон, 2 — фреон 113, 3 — хлористый метилен.

Методом ЯМР ^{19}F [39] было установлено, что именно теломеры являются основным фторсодержащим продуктом, образующимся в ходе радиационно-химической реакции, их доля составляет не менее 90% [4]. Используя различные телогены, можно получить разные концевые группы, которые во многом определяют свойства получаемых теломеров: растворимость, адгезию, антифрикционные, гидрофобные и другие свойства. Не все растворители являются телогенами. Поэтому в серии работ были проведены исследования теломеров, полученных в различных растворителях [40–44], например теломеров, образовавшихся в результате реакций тетрафторэтилена с ацетоном (C_3H_6O), метиленхлоридом (CH_2Cl_2) и трихлортрифторэтаном ($C_2F_3Cl_3$, фреон 113), фреоном 114В2 или смеси растворителей состава, например, фреон 113 + аммиак [45] в качестве телогенов.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявлены различия в морфологии теломеров, полученных в присутствии различных телогенов [44]. По данным исследования при использовании ацетона в качестве телогена образец формируется как слоистая масса, состоящая из ламелей. Среди беспорядочных частиц на поверхности образца прослеживаются элементы, морфологически подобные структурным элементам кристаллического ПТФЭ. Материал, полученный в метиленхлориде, состоит из плотно упакованных бесформенных агломератов размером около 20 мкм, которые состоят из имеющих форму многогранников частиц размером 150 нм.

Образец, полученный с использованием фреона 113, состоит из протяженных нитевидных структур (диаметр ~ 100 нм, длина > 10 мкм), переплетенных между собой и образующих сетку. Подобные структуры наблюдались в образцах ПТФЭ, но с более плотно упакованными фибриллами

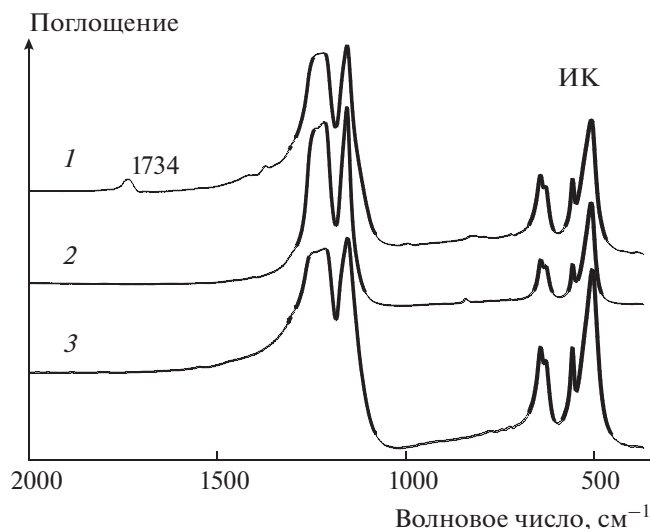


Рис. 6. Экспериментальные ИК-спектры теломеров, полученных с использованием телогенов: 1 – ацетон, 2 – хлористый метилен, 3 – фреон 113.

[4, 11]. Элементный анализ выявил 0.22% Cl в образце, полученном в метилхлориде, но не выявил хлора в теломере, полученном во фреоне 113.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактограммах обсуждаемых теломеров [44] наблюдается характерный для ПТФЭ пик, соответствующий кристаллической фазе ($2\theta = 18^\circ$) и гало в угловом диапазоне $\sim 35^\circ\text{--}45^\circ$ (рис. 5), что указывает на присутствие в структурах всех обсуждаемых теломеров кристаллической и аморфной фаз. Сравнение дифрактограмм [44] выявило относительно низкую интенсивность пика, характеризующего кристаллическую область, на дифрактограмме теломера, полученного во фреоне 113. Предполагается, что это связано с высокой дисперсностью образца по сравнению с теломерами, полученными в ацетоне и хлористом метиле.

Методом ИК-спектроскопии выявлено [44], что молекулярные структуры всех обсуждаемых

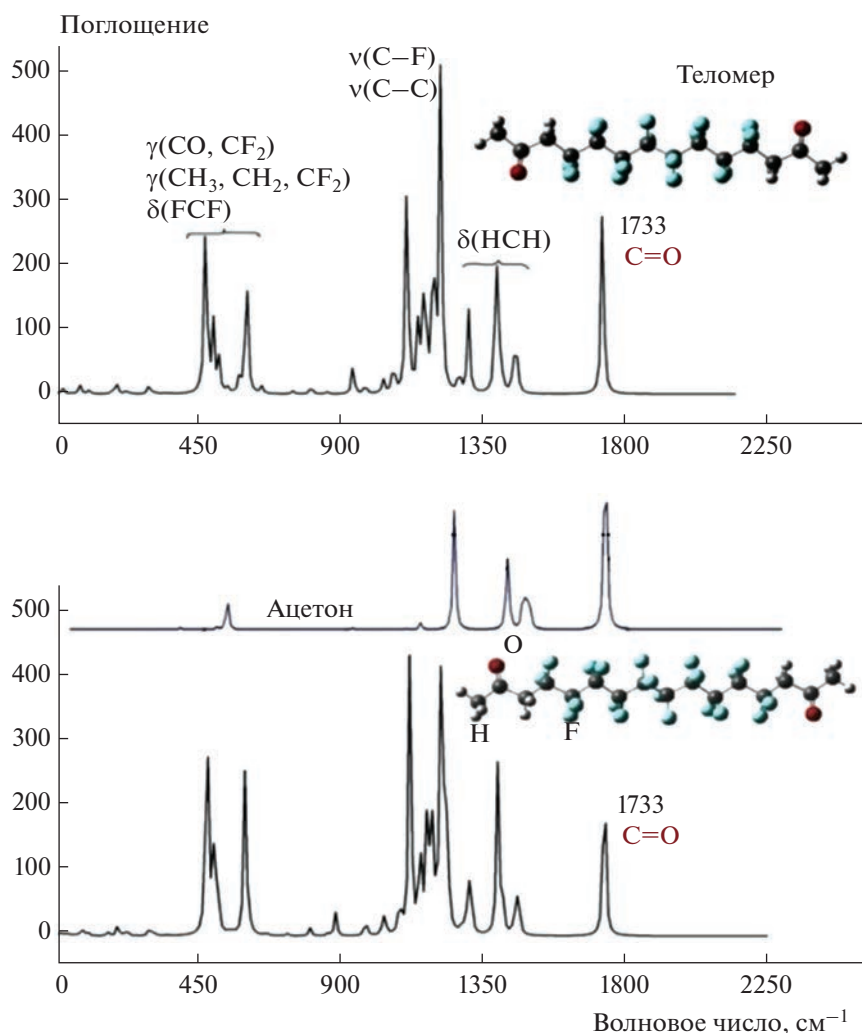


Рис. 7. Рассчитанные ИК-спектры модельных молекул $\text{CH}_3\text{COCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{COCH}_3$.

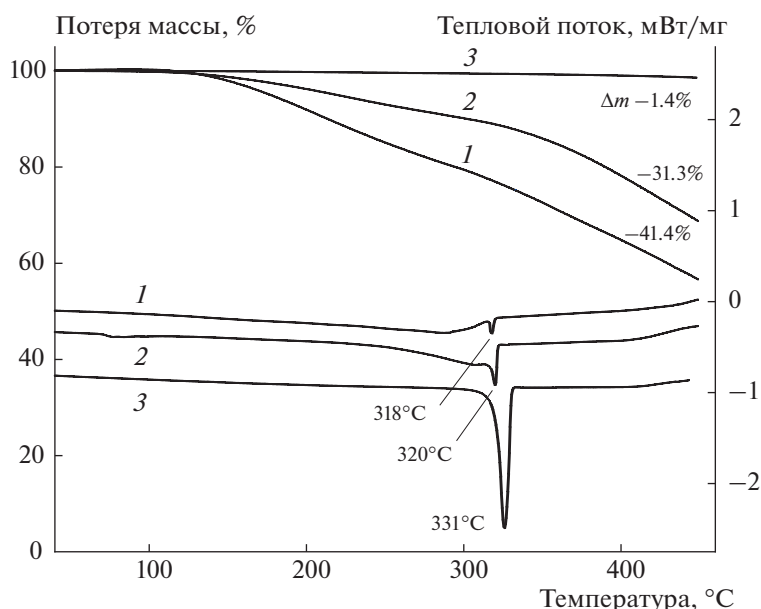


Рис. 8. Термограммы ТГ и ДСК теломеров, полученных с использованием различных телогенов: 1 – ацетон, 2 – хлористый метилен, 3 – фреон 113.

теломеров образованы спиральными цепочками $(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$, которые замыкаются фрагментами молекул телогенов. Все полосы, наблюдаемые в ИК-спектрах ПТФЭ [21], присутствуют и в ИК-спектрах исследуемых теломеров (рис. 6). Следовательно, независимо от природы телогена, основными элементами их молекулярной структуры являются фрагменты молекулярной структуры ПТФЭ. В ИК-спектре теломера, полученного в ацетоне, помимо полос, характерных для ПТФЭ, появляются малоинтенсивные полосы при 1734, 1412 и 1367 см^{-1} . Эти полосы, согласно выполненным квантовохимическим расчетам модельных молекул $\text{CH}_3\text{COCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ($n = 5-14$) (рис. 7), характеризуют колебания концевых ацетоновых групп [44]. Полоса при 1733 см^{-1} , отнесенная к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$, по частоте заметно выше, чем в ИК-спектре ацетона (1715 см^{-1}). Это связано с перераспределением электронной плотности в ацетоновой группе при присоединении радикала ацетона к фторуглеродной цепи.

Из расчета соотношения интенсивностей полос, характеризующих колебания фрагментов CF_2 цепи (1154 см^{-1}) и концевых групп (1733 см^{-1}), расчетная длина теломерной цепи составляет 14 фрагментов CF_2 [44]. Это практически совпадает с выводами, сделанными в работах [33, 41], по результатам измерений молекулярной массы обсуждаемого теломера. Согласно данным из работ [33, 41], молекулярная цепь содержит 5–6 мономерных звеньев, т.е. 10–12 фрагментов CF_2 .

Анализ термограмм ТГ и ДСК (рис. 8) позволил предположить [24, 46], что теломеры, полученные в ацетоне и метилхлориде, образованы короткоцепочечными структурами разной длины, поэтому на ДСК-термограммах наблюдаются два эндотермических пика. Широкий низкотемпературный пик, вероятно, связан с сублимацией короткоцепочечных молекул, а узкие пики при 318 и 320 $^{\circ}\text{C}$ связаны с плавлением теломеров. Исследования методами ТГ и ДСК показывают, что в теломере, полученном во фреоне 113, короткоцепочечные образования отсутствуют. Последний, так же как и ПТФЭ [47], практически не теряет массы при нагревании до 450 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 8, кривая 3), и на его ДСК-кривой наблюдается только сильный и узкий пик эндотермического эффекта с температурой максимума, равной 331 $^{\circ}\text{C}$, соответствующий плавлению полимера. Заметим, что температура плавления ПТФЭ также составляет 331 $^{\circ}\text{C}$. По результатам элементного анализа [34] средняя длина цепи, рассчитанная по содержанию хлора в этом теломере, варьируется от 80 до 300 мономерных фрагментов в зависимости от концентрации мономера.

Выявленный характер потери массы при нагревании обсуждаемых теломеров позволил предположить, что так же как и при пиролизе низкомолекулярных фракций УПТФЭ, для некоторых теломеров при нагревании и последующей конденсации возможно получение образцов иной структуры. Термическая обработка при температурах менее 400 $^{\circ}\text{C}$ была проведена для теломера, полученного в ацетоне [44]. Исследования пока-

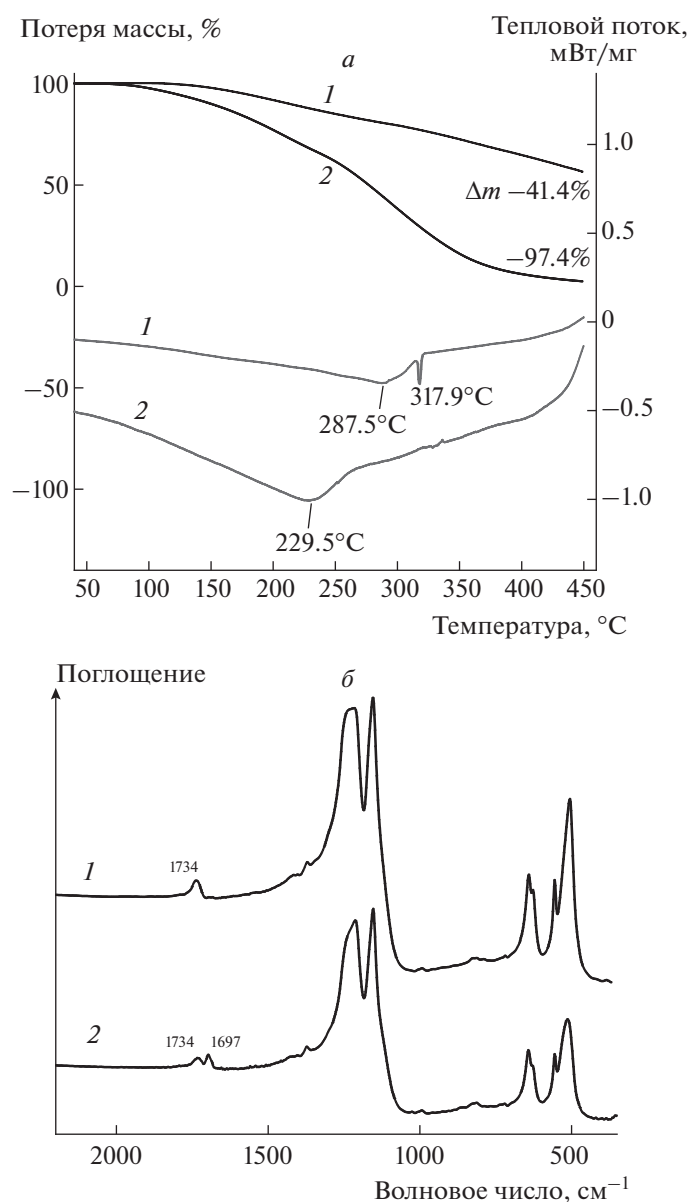


Рис. 9. Термограммы ТГ и ДСК (а) и ИК-спектры (б) теломера, полученного в ацетоне (1) и образца, собранного после нагревания теломера до 400 °С (2).

зали, что полученный после нагревания теломера и последующей конденсации порошок имеет иные морфологические особенности по сравнению с исходным теломером. На СЭМ-изображениях образца не наблюдается ни монолитной массы, ни слоев, ни волокон и ламелей, но хорошо видны отдельные компактные частицы размером 300–700 нм и толщиной 20 нм.

Собранный продукт начинает терять массу уже при 100 °С (рис. 9а). Пик, соответствующий плавлению, слабо выражен, температура плавления – 229 °С (исходного образца – 318 °С). Сходство ИК-спектров (рис. 9б) исходного образца и порошка, собранного после конденсации, дает

основание полагать, что основу молекулярной структуры полученного образца составляют фторуглеродные цепи из фрагментов CF_2 с концевыми группами не только с $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--}$, но и с другими образованиями.

Согласно выполненным квантовохимическим расчетам ИК-спектров фторуглеродных молекул с различной конфигурацией, полоса, наблюдаемая в ИК-спектре при 1697 cm^{-1} , соответствует колебаниям C=O в концевых разветвлениях HC=O или в таких же разветвлениях внутри молекулярных цепей из групп CF_2 . Рассчитанная по ИК-спектрам средняя длина цепи в молекуляр-

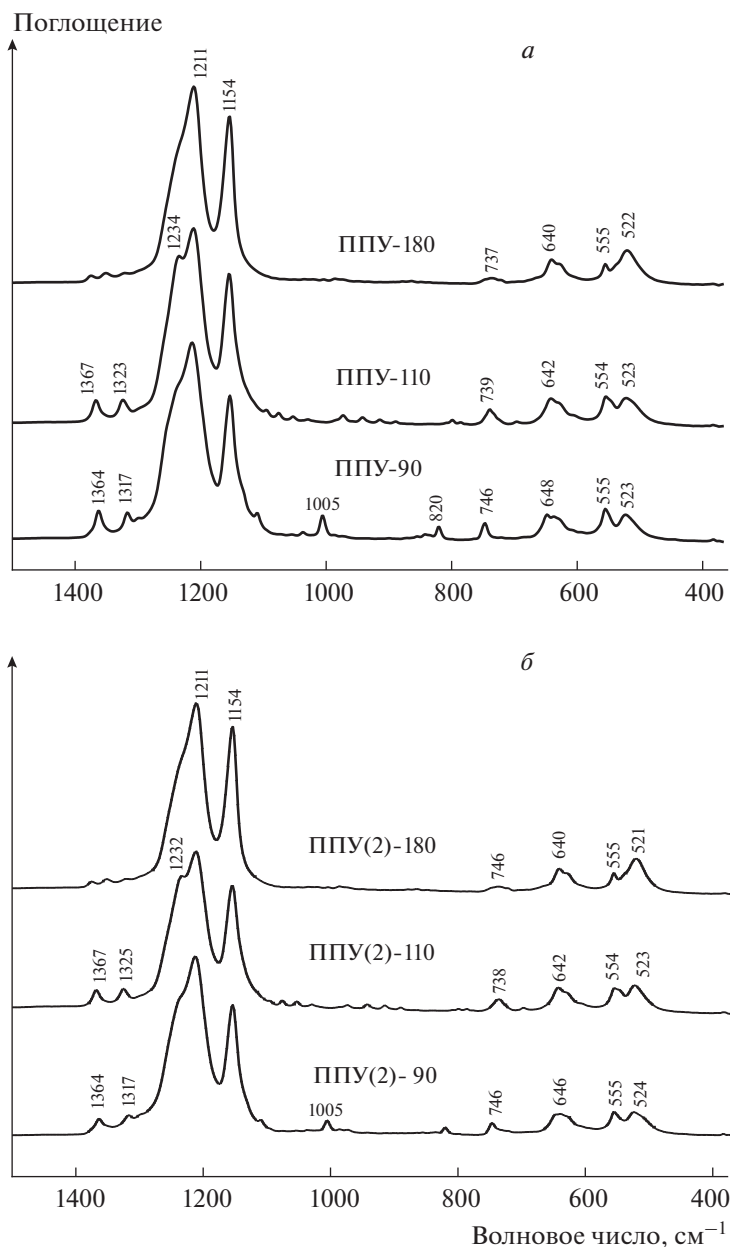


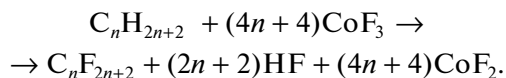
Рис. 10. ИК-спектры: (а) – фторпарафинов ППУ и (б) – фторпарафинов ППУ(2).

ной структуре собранного после нагрева порошка составляет 8 фрагментов CF_2 .

4. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ФТОРПАРАФИНЫ

Целый ряд промышленных фторпарафинов марки ППУ по данным работ [28, 48, 49] также можно отнести к низкомолекулярным фторполимерам. Технология их получения основана на фторировании углеводородного полимера [50], особенности и перспективность которого уже много лет обсуждается в работах [51–53]. Фторпа-

рафины получают фторированием газообразных продуктов пиролиза углеводородных парафинов. В качестве фторирующего агента используется трифторид кобальта CoF_3 . Реакция проводится при температуре 350°C по схеме



Полученный продукт контролируется по внешнему виду и температуре плавления, определяющей нумерацию торговых марок ППУ. В настоящем разделе обсуждаются низкомолекулярные фторпарафины марок ППУ-90, ППУ-110 и

Таблица 2. Расчитанные по данным РФЭС значения энергии связи* (эВ) и относительное содержание (ат. %) элементов в образцах фторпарафинов ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180

Образец фторпарафина	F (1s)-спектр	C (1s)-спектр		
ППУ-90	688.6/73.6	293.7/3.6	292.0/20.5	290.4/2.3
ППУ-110	688.8/73.8	293.8/3.3	292.0/21.7	290.2/1.2
ППУ-180	688.8/74.3	293.9/2.2	292.0/23.5	—
Группа	CF ₃ , CF ₂	—CF ₃	(—CF ₂ —) _n	CF

* Значение для максимума полосы.

ППУ-180, выпускаемые ООО “ГалоПолимер Кирово-Чепецк”, изученные в работе [54]. Ценным качеством марок ППУ является то, что большинство из них растворяются в ряде растворителей,

причем, в отличие от других низкомолекулярных фторполимеров, растворяются полностью [50].

Исследования морфологии [54] показало, что СЭМ-изображения ППУ разных марок заметно различаются. Например, ППУ-90 состоит из плотно упакованных чешуек толщиной 50 нм, формирующих агломераты; ППУ-110 представляет плотным массивом, составленным из слоев толщиной около 25 нм, а ППУ-180 образован плотно упакованными агломератами, состоящими из частиц размерами 1–5 мкм, у которых нет четко выраженной формы.

Инфракрасные спектры обсуждаемых фторпарафинов ППУ (рис. 10а) имеют сходство между собой, с ИК спектрами низкомолекулярных фракций УПТФЭ и спектром ПТФЭ, что указывает на присутствие в структурах обсуждаемых материалов цепей $[-CF_2-]_n$ [24, 31, 48, 54, 55]. Полосы, соответствующие колебаниям концевых групп CF₃ во фторуглеродных цепях CF₃—(CF₂)_n—CF₃, располагаются в ИК-спектре в области 1367–1320 см⁻¹ [56]. Эти полосы хорошо идентифицируются (рис. 10) в ИК-спектрах ППУ-90 и ППУ-110, следовательно, количество концевых —CF₃ групп в структуре велико и значительно выше, чем в ППУ-180. Из этого следует, что молекулярные структуры ППУ-110 и ППУ-90 образованы короткоцепочечными олигомерами CF₃—(CF₂)_n—CF₃. Если использовать методику оценки длины цепи по соотношению интенсивностей полос, соответствующих колебаниям CF₂ и концевых групп (1154 и 1323 см⁻¹ в ИК-спектрах ППУ), то длины молекулярных цепей ППУ-90 и ППУ-110 почти в три раза меньше, чем длина ППУ-180. (Оценочные значения соотношения $I_{1154}/I_{1323} \sim 7 : 9 : 20$). Судя по спектру ППУ-180, цепи $[-CF_2-]_n$ являются основным видом его молекулярных образований. Молекулярная структура образца ППУ-180 имеет большое сходство с ПТФЭ и рядом форм, полученных на его основе, таких как ТОМ-ФЛОН, ФЛУРАЛИТ [4].

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) во всех обсуждаемых образцах ППУ (табл. 2) соотношение F/C выше 2: это говорит о повышенном содержании фтора в образцах, что может быть связано с присутствием

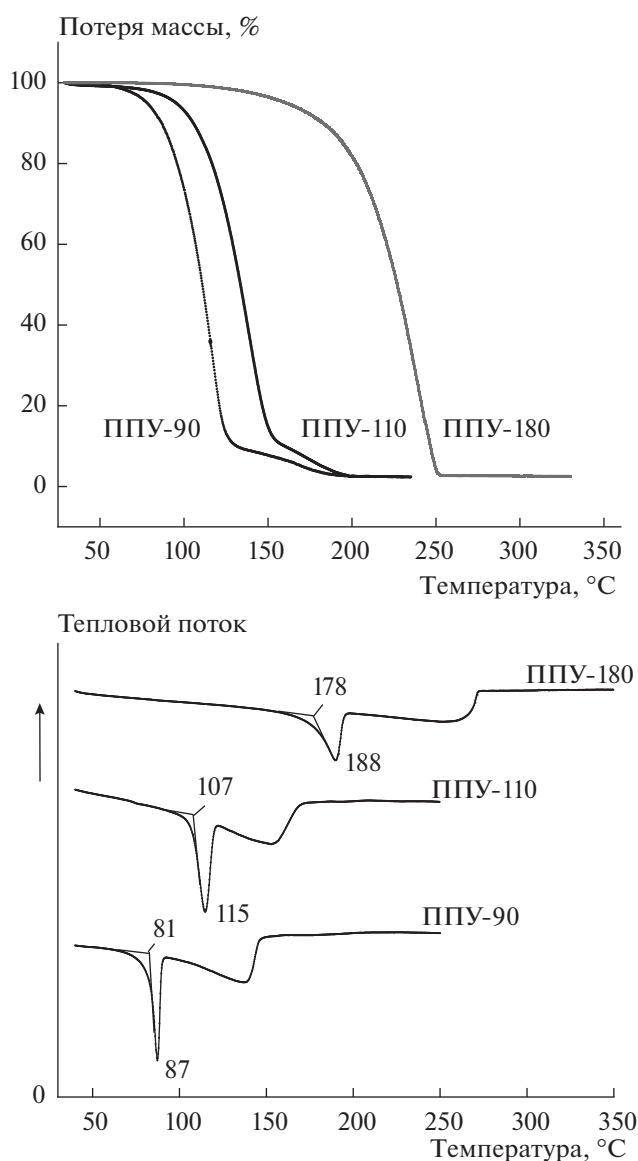


Рис. 11. Кривые ТГ и ДСК фторпарафинов ППУ-90, ППУ-110, ППУ-180.

Таблица 3. Термические свойства образцов фторпарафинов исходных полученных после плавления ППУ и ППУ(2)

Марка ППУ	Температура, °С			
	начало плавления	пик плавления	начало потери массы	завершение процесса
ППУ-90	81	87	94	183
ППУ(2)-90	79	86	90	189
ППУ-110	107	115	114	195
ППУ(2)-110	108	118	110	198
ППУ-180	178	189	205	250
ППУ(2)-180	175	188	201	249

Примечание. Точность измерения температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$.

в их молекулярной структуре заметного количества CF_3 -групп, причем не только в концевых группах, но и в боковых ответвлениях. На это указывает наличие CF -групп в структурах ППУ-90 и ППУ-110.

Сравнение данных рентгеновских исследований углеводородных парафинов [57–59] и фторуглеродных полимеров [60, 61] показало, что фторпарафины характеризуются типичной слоевой парафиноподобной структурой с хорошо выраженной слоевой периодичностью. Кристаллическая фаза, характерная для ПТФЭ, и аморфная фаза, имеющая сходство с топологией в структуре низкомолекулярных фракций ПТФЭ, в различных соотношениях для разных марок ППУ присутствуют в их структуре.

Особенности молекулярной структуры отражаются на характере термического поведения обсуждаемых фторпарафинов (рис. 11). Судя по кривым ТГ и ДСК, все три образца ППУ имеют

сходный характер потери массы, а процесс плавления характеризуется одной стадией в области температур 80–190 °С. Плавление основной доли кристаллических фаз идет в узком интервале температур, после которого образец превращается в жидкость и сублимирует. Когда процесс потери массы образцов заканчивался, собирался белый порошок, конденсировавшийся на специальном фильтре, установленном на выходе из ячейки. Для удобства полученные таким образом образцы были названы ППУ(2).

Исследования полученных продуктов ППУ(2) методом СЭМ показали, что во всех случаях происходит разделение слоев, их деформация и частичное разрушение. В образце ППУ(2)-90 слои только частично разделяются и меняют ориентацию; в образце ППУ(2)-110 слои разрушаются с образованием пластинчатых структур; при формировании образца ППУ(2)-180 происходит раз-

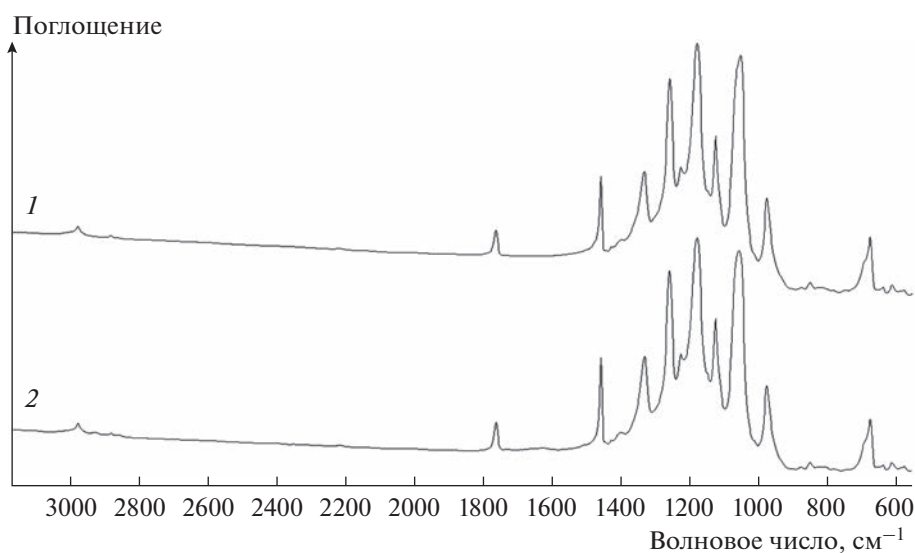


Рис. 12. ИК-спектры продуктов, полученных после термообработки сополимеров ЭТФЭ: 1 – ETFE 750 и 2 – ETFE TL-581.

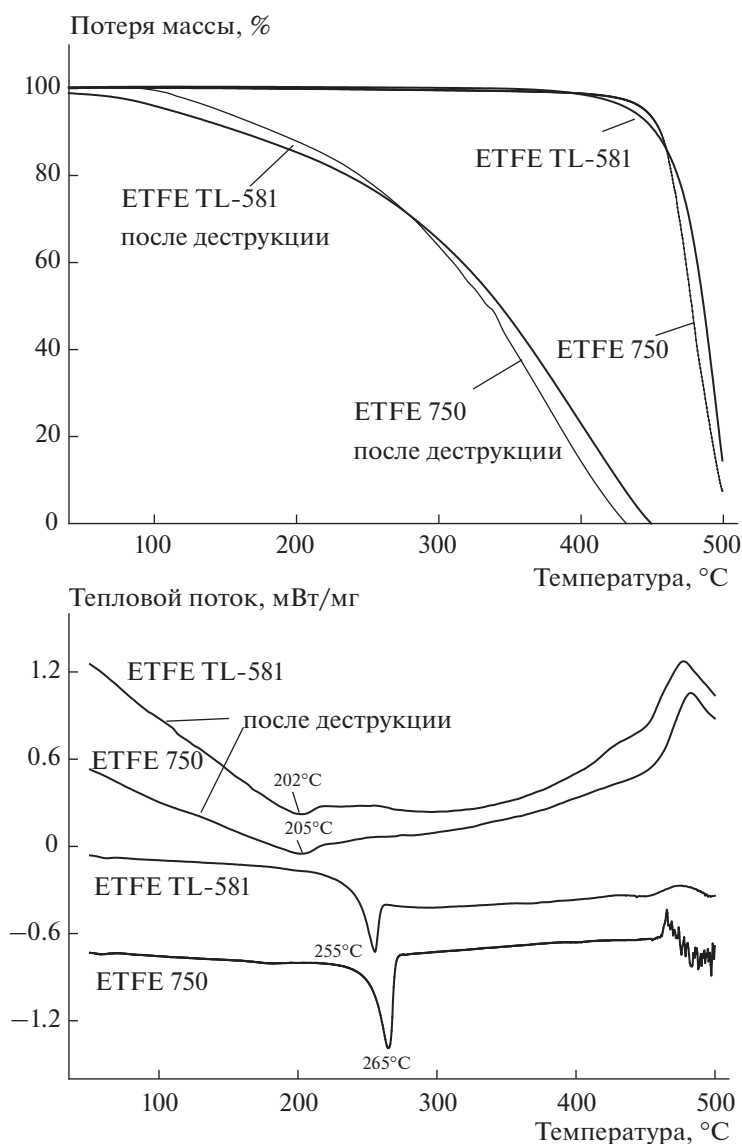


Рис. 13. Кривые ТГ и ДСК образцов, полученных после деструкции ETFE 750 и ETFE TL-581.

рушение агломератов и послойное разделение исходных образований на пластинчатые структуры.

Сравнение ИК-спектров образцов ППУ(2), показало, что в целом все они сохраняют цепочечное $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ молекулярное строение. Отсутствие заметных изменений в ИК-спектрах (рис. 10б) и термических свойствах фторпарафинов (табл. 3) указывает на отсутствие заметных изменений длины цепи образованных полимеров. Полученные продукты также являются низкомолекулярными фторпарафинами.

5. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

В последнее время большое внимание уделяется изучению строения и физико-химических

свойств сополимеров этилена, а также причин, обуславливающих выявленные свойства и возможности их улучшения [62]. Выше было показано, что при термической обработке низкомолекулярных фторполимеров, полученных кардинально отличающимися способами, можно также получить низкомолекулярные продукты, которые могут не отличаться от исходных или отличаться целым рядом характеристик. Логично было попробовать применить такой подход для фторсодержащих высокомолекулярных, не полностью фторированных сополимеров этилена, например, с тетрафторэтиленом (ЭТФЭ) [63, 64]. Данный подход был использован в работе [65], в которой промышленные сополимеры ЭТФЭ марки Tefzel® ETFE 750 производства компании Du Pont и Fluon® ETFE TL-581 производства компа-

нии AGC Chemicals Americas охарактеризованы с точки зрения особенностей морфологии, молекулярного строения, фазового состава и термических свойств. В работе показано, что оба продукта ЭТФЭ являются высокомолекулярными, молекулярное строение — цепь из фрагментов $[-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-]_n$, в составе образцов присутствуют как аморфные, так и кристаллические фазы. Образцы нагревались до $400^\circ C$, когда процесс потери массы сополимеров ЭТФЭ заканчивался, и на специальном фильтре собирался белый порошок.

Исследование морфологии образцов [65], полученных после термообработки сополимеров ЭТФЭ, показало, что их СЭМ-изображения практически одинаковы, но заметно отличаются от исходных образцов. Полученные продукты обоих образцов представляют собой тонкодисперсные порошки. На их микроскопических изображениях ни нитей, ни слоев, как в исходных объектах, не наблюдается. Образцы состоят из агломератов частиц с размерами 300–500 nm.

Анализ ИК-спектров (рис. 12), полученных после деструкции продуктов, выявил идентичность их спектров и большое сходство с ИК-спектрами исходных образцов [65]. Это говорит о том, что в ходе пиролиза обоих сополимеров ЭТФЭ получено вещество, в основе которого лежит сополимер ЭТФЭ. Однако при сравнении спектров можно заметить появление полосы при 1760 см^{-1} , отсутствующей в ИК-спектрах исходных образцов. Область ее расположения соответствует колебаниям двойных связей $-C=C-$ во фторуглеродах [66]. Появление этой полосы указывает на деструкцию исходного образца и формирование после конденсации модифицированной формы сополимера. Для интерпретации природы полосы были привлечены методы РФЭС, ЯМР ^{19}F и квантовохимические расчеты [65]. Полученные данные позволили сделать заключение, что материал состоит из короткоцепочечных структур ЭТФЭ, замыкающихся группами $-CF_2-CH=CF_2$, $-CH_2-CH=CF_2$. Именно эти концевые группы генерируют полосу при 1760 см^{-1} в ИК-спектре.

Низкомолекулярный характер полученных продуктов убедительно показали результаты исследований методами ТГ и ДСК (рис. 13). Продукты деструкции начинают терять массу уже при $100^\circ C$, кривые потери массы практически совпадают и носят пологий характер. Плавление носит диффузный характер, пики, соответствующие плавлению (205 и $202^\circ C$) выражены слабо. Это существенно отличается от кривых для исходных образцов [65]. Исходные продукты плавятся при температурах 255 и $265^\circ C$ и имеют хорошо выраженные пики, характеризующие плавление, на ДСК-кривых.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охарактеризованы основные представители низкомолекулярных фторполимеров, полученные термогазодинамическим методом пиролиза ПТФЭ, путем радиационной полимеризации тетрафторэтилена в среде различных растворителей, и прямым фторированием низкомолекулярных парафинов. Показаны особенности морфологии, строения, длины молекулярной цепи и термических свойств полимеров, полученных различными способами.

При повторной термической обработке низкомолекулярных фторполимеров (нагревание до температуры, когда процесс потери массы заканчивается), независимо от способа получения полимера, формируются новые более дисперсные низкомолекулярные фторполимеры, которые могут не отличаться от исходных (фторпарафины) или отличаться целым набором характеристик (теломеры, фракции УПТФЭ). Новый низкомолекулярный продукт формируется при пиролитической переработке высокомолекулярных сополимеров этилена с тетрафторэтиленом. Продукт является низкомолекулярной формой ЭТФЭ, отличающийся от исходных объектов морфологией, длиной молекулярной цепи и термическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузник В.М. Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе. М.: Изд-во Нефть и газ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009.
2. Бузник В.М. // Рос. нанотехнологии 2009. Т. 4. № 11–12. С. 35.
3. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Мединцева Т.И. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 56.
4. Бузник В.М. Фторполимерные материалы. Томск: Изд-во науч.-тех. лит., 2017.
5. Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Грачев А.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т 39. №1. С. 75.
6. Xu A., Yuan W.Z., Zhang H. et al. // Polym. Intern. 2012. V. 61. № 6. P. 901.
7. Yamanaka T., Tsuji M. et al. Low molecular weight polytetrafluoroethylene powder and preparation method therefor: European Patent 2 415 788 B1 // Bull. 2014/18.
8. Цветников А.К., Уминский А.А. Способ переработки политетрафторэтилена: Патент 1775419. А1 РФ // Б.И. 1992. № 42.
9. Свидетельство о гос. регистрации товарного знака "ФОРУМ" № 140123 РФ от 29.03.1996 г.
10. Bouznik V.M., Ignatieva L.N., Kyriaviy V.G. et al. // KO-NA. Powder. Part. J. (Japan) 2008. V. 26. P. 3.
11. Бирюков Ю.А. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение. Под ред. акад. Бузника В.М. Томск: Изд-во науч.-тех. лит., 2009.
12. Цветников А.К. // Вестник ДВО РАН. 2009. № 2. С. 18.

13. Бузник В.М., Цветников А.К., Шикунев Б.Ю. и др. // Перспективные матер. 2002. № 2. С. 89.
14. Бузник В.М. Металлполимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: СО РАН, 2005.
15. Ignatieva L.N., Tsvetnikov A.K., Livshits A.N. et al. // J. Struct. Chem. 2002. V. 43. № 1. P. 64.
16. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 139.
17. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3.
18. Ignat'eva L.N., Buznik V.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2005. V. 79. № 9. P. 1443.
19. Lappan U., Geissler U., Lunkwitz K. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 6. P. 1571.
20. Lappan U., Geissler U., Lunkwitz K. // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 59. № 3. P. 317.
21. Дехант И., Данц Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Пер. с нем. М.: Химия, 1976.
22. Горбенко О.М., Игнатьева Л.Н., Машталар Д.В. и др. // Материалы. Технологии. Инструменты (Гомель, РБ) 2009. Т. 14. № 3. С. 27.
23. Ignatieva L.N., Gorbenko O.M., Kuryavyi V.G. et al. // Macromolecules: An Indian J. 2011. V. 7. № 1. P. 6.
24. Ignatieva L.N., Gorbenko O.M., Kuryavyi V.G. et al. // J. Fluorine Chem. 2013. V. 156. P. 246.
25. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Gorbenko O.M. et al. // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1981. № 1. P. 020166.
26. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A. // Polym. Eng. Sci. 2019. V. 59. № 12. P. 2413.
27. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 5. С. 940.
28. Нефедов Н.И., Гусева М.А., Хасков М.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2017. Т. 59. № 4. С. 331.
29. Ignatieva L.N., Bouznik V.M. // J. Fluorine Chem. 2012. V. 144. P. 17.
30. Ignatieva L.N., Bouznik V.M. // J. Fluorine Chem. 2011. V. 132. № 10. P. 724.
31. Tabata Y., Ito W., Oshima K. et al. // J. Macromol. Sci. Chem. 1970. V. A4. P. 815.
32. Ikeda S., Tabata Y., Suzuki H. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2008. V. 77. № 9. P. 1050.
33. Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П. и др. // Высокомолекуляр. соединения (сер. А). 1982. Т. 24. № 2. С. 307.
34. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М. // Высокомолекуляр. соединения (сер. А). 2013. Т. 55. № 11. С. 1321.
35. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1659.
36. Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. Способ получения теломеров тетрафтоэтилена: Патент РФ 665747 А1 // Б.И. 2008. № 3.
37. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. и др. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 5. С. 388.
38. Стренихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. 2-е изд. М.: Химия, 1966.
39. Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Кайдалова Т.А. и др. // Высокомолекуляр. Соединения (сер. А). 2008. Т. 50. № 9. С. 1641.
40. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. и др. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 66.
41. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. Фтортеломеры алкилкетонов, способ их синтеза (варианты) и способ получения функционального покрытия на их основе: Патент РФ 2381237 С2 // Б.И. 2010. № 4.
42. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 512.
43. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Куц П.П. и др. // Там же. 2011. Т. 45. № 6. С. 517.
44. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Kiryukhin D.P. et al. // J. Fluorine Chem. 2021. V. 242. P. 109699.
45. Шульга Ю.М., Кабачков Е.Н., Корепанов В.И. и др. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 2. С. 130.
46. Rompe G., Lappan U., Hausler L. // Thermochem. Acta. 2002. V. 391. № 2. P. 257.
47. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Горбенко О.М. и др. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 5. С. 830.
48. Buznik V.M., Vopilov Yu. E., Yurkov G. Yu. et al. // Polym. Sci. Ser. A. 2015. V. 57. № 4. P. 415.
49. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др. Промышленные фторорганические продукты. Справ. 2-е изд. СПб.: Химия, 1996.
50. Нефедов Н.И. Автореферат дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2017.
51. Харитонов А.П., Москвин Ю.Л. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 5. С. 44.
52. Назаров В.Г., Нагорнова И.В., Столяров В.П. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 63.
53. Харитонов А.П. // Химия в интересах устойчивого развития (Новосибирск). 2004. Т. 12. № 5. С. 643.
54. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Marchenko Yu.V. et al. // Indian J. Phys. 2023. V. 97. P. 2077; <https://doi.org/10.1007/s12648-022-02561-3>
55. Ameduri B., Boutevin B. Well-architected fluoropolymers: synthesis, properties and applications. London, New York: Elsevier, 2004.
56. Mukherjee T., Rimal S., Koskey S. et al. // ECS Solid State Lett. 2013. V. 2. № 3. P. 11.
57. Mihály J., Sterkel S., Hugo M. et al. // Croat. Chem. Acta. 2006. V. 79. № 3. P. 497.
58. Китайгородский А.И. // Кристаллография. 1957. Т. 2. Вып. 5. С. 456.
59. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
60. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Ребров А.В. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 657.
61. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М. и др. // Там же. С. 651.
62. Ливанова Н.М., Хазова В.А., Правада Е.С. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 67.
63. Пугачев А.К. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 5.
64. Okorokova M.A., Steshenko D. Yu. // Stud. Arctic. Forum (Petrozavodsk, State Univ.) 2017. V. 8. № 4. P. 1.
65. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Zverev G.A. et al. // J. Fluorine Chem. 2020. V. 231. P. 109460.
66. Simons D.H. Fluorine Chemistry. New York: Academic Press, 1956.