

УДК 541(64+15)

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ЕГО РАДИАЦИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ В КАРБОГАЛЕ

© 2022 г. Д. П. Кирюхин^{а, *}, Г. А. Кичигина^{а, **}, П. П. Куц^а,
В. Н. Василец^б, Е. Н. Кабачков^а, Ю. М. Шульга^а

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бФГБУН Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, просп. Академика Семенова, 1/10, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: kir@icp.ac.ru

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

Поступила в редакцию 09.12.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии изучено влияние концентрации мономера на свойства радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена в карбогале и определены их теплофизические и структурные характеристики. С использованием перфторированных теломеров, синтезированных при различных концентрациях тетрафторэтилена, получены гидрофобные покрытия алюмоборосиликатной стеклоткани, краевые углы смачивания которых достигают 147°.

Ключевые слова: теломеры тетрафторэтилена, радиационный синтез, ДСК, ИК-спектроскопия, гидрофобизация

DOI: 10.31857/S002311932203007X

В работе [1] в качестве растворителей для синтеза теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) впервые были использованы перфторированные растворители — карбогал (C_8F_{16}) и хладон 350 (C_7F_{14}), которые в своем составе не содержали других элементов кроме углерода и фтора. В результате проведенного в работе синтеза были получены теломеры ТФЭ с общей формулой $R_1(CF_2CF_2)_nR_2$, с полностью фторированными концевыми группами R_1 и R_2 , состоящими из фрагментов молекул карбогала и хладона 350, что предполагает их использование для создания покрытий, обладающих высокой гидрофобностью. По нашему мнению, концевые группы теломеров ТФЭ, содержащие такие элементы как кислород и водород, снижают гидрофобность теломера, особенно при их высокой концентрации, т.е. при малой длине цепи. Ранее при получении гидрофобных покрытий ряда материалов, в частности, алюмоборосиликатной стеклоткани, с использованием различных теломеров было показано, что значение краевого угла смачивания зависит от состава концевых групп теломера и минимальные краевые углы наблюдаются при использовании теломеров ТФЭ с гидроксильными концевыми группами [2, 3].

В работе [1] были изучены кинетические особенности радиационной теломеризации ТФЭ в указанных растворителях и ИК-спектры полученных теломеров. Анализ спектров подтверждает факт вхождения фрагментов молекул растворителей в качестве концевых групп в состав полученных перфторированных теломеров. Свойства теломеров и перспективы их использования зависят не только от наличия определенных концевых групп, но и от длины цепи, которая определяется исходной концентрацией ТФЭ.

В настоящей работе мы поставили своей целью исследовать влияние концентрации ТФЭ в карбогале на теплофизические характеристики и структуру соответствующих теломеров методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ИК-спектроскопии и применить их для получения гидрофобных покрытий алюмоборосиликатной стеклоткани.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для радиационного синтеза теломеров были использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ) и карбо-

гал (перфтор-1,3-диметилциклогексан, C_8F_{16}) производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината”. Газообразный ТФЭ, содержащий 0.02% примесей, и карбогал специальной очистке не подвергались. Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~20 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co на УНУ “Гамма-100”, мощность дозы облучения 3.2 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в карбогале ($C_{ТФЭ}$) менялась в пределах от 0.06 до 0.46 моль/л (табл. 1). Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Ошибка измерений не превышала $\pm 0.1\%$.

Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Удаление растворителя из раствора приводит к получению белого порошка, который и был использован в настоящей работе в качестве образцов для регистрации ИК-спектров поглощения и кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

ИК спектры нарушенного полного внутренне-го отражения (ИК НПВО) образцов сухих теломеров регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 cm^{-1} на ИК-Фурье-спектрометре “Perkin Elmer Spectrum Two” с приставкой НПВО.

Кривые ДСК регистрировали с использованием прибора “DSC 822” (“Mettler-Toledo”, Испания). Образцы весом 7–10 мг помещали в алюминиевую ампулу, находящуюся в процессе измерения в атмосфере аргона при потоке 50 мл/мин. Тепловыделение измеряли в диапазоне температур от $-20^\circ C$ до $+400^\circ C$ при минимальной скорости нагрева $5^\circ C$ в мин.

Краевые углы смачивания дистиллированной водой измерялись на приборе OCA 20 (DataPhysics Instruments GmbH, Германия) при комнатной температуре по методу Юнга–Лапласа.

Для получения гидрофобных покрытий использованы растворы теломеров ТФЭ в карбогале, полученные при концентрации ТФЭ 0.06, 0.2 и 0.33 моль/л. В качестве подложки применяли стандартную алюмоборосиликатную стеклоткань с простейшим тканым переплетением (размер волокон и межволоконных полостей стеклоткани составляет 6–9 мкм), размером 5×5 см. Образцы были подвергнуты прогреву при 450 – $470^\circ C$ для удаления технического замазливателя, отмыты водным раствором аммиака и высушены при $120^\circ C$. Нанесение растворов теломеров на образцы стек-

лоткани проводилось методом окунания. Обработка образцов включала следующие операции: погружение образца в раствор теломера (30–40 с) и сушка при $70^\circ C$ (40 мин) для удаления растворителя. Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически. Концентрация пропиточных растворов составляла ~0.35–1.8 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры ПТФЭ хорошо известны [4]. Самые интенсивные полосы обусловлены симметричным (1206 см^{-1}) и антисимметричным (1151 см^{-1}) валентными колебаниями связей C–F (рис. 1, кривая 1). В низкочастотной области спектра располагаются полосы поглощения деформационных, веерных и маятниковых колебаний CF_2 -групп. ИК-спектр теломера (рис. 1, кривая 2) в целом очень похож на ИК спектр ПТФЭ.

Однако даже на обзорном спектре можно заметить некоторые отличия в деталях (отмечены стрелочкой и звездочкой на рисунке). В высокочастотной области спектра, где регистрируются валентные колебания связей O–H (3283 см^{-1}) и C–H (2924 и 2854 см^{-1}), в спектре ПТФЭ наблюдаются более интенсивные пики, по сравнению с таковыми в спектре теломера. В качестве образца сравнения (ПТФЭ) использована лента PTFE (НМН, Германия), которая, вероятно, содержала примесь углеводородов на поверхности. В спектре теломера отсутствуют двойные связи C=C, которые в исследуемом ПТФЭ проявляются в виде пиков при 1650 , 1712 и 1741 см^{-1} [1].

В работе [1] было отмечено, что в низкочастотной области ИК-спектров никаких различий в положении пиков теломера и ПТФЭ не наблюдается, но в дублете 638 – 626 см^{-1} наблюдается перераспределение интенсивностей. Ранее было замечено [5], что интенсивности пиков в этом дублете меняются в соответствии с кристаллическими переходами от 19 к $30^\circ C$ [6], а именно интенсивность компоненты при 638 см^{-1} уменьшается, а интенсивность компоненты при 626 см^{-1} увеличивается с ростом температуры. На основании этих наблюдений пики при 638 и 626 см^{-1} связывают со спиралью 13_6 и 15_7 соответственно [7]. На рис. 2а представлены фрагменты ИК-спектров исследуемых теломеров в обсуждаемом спектральном диапазоне, а на рис. 2б – зависимость отношения интенсивностей пиков при 626 и 638 см^{-1} (I_{626}/I_{638}) от исходной концентрации ТФЭ в карбогале. Видно, что какая-то разумная корреляция между сравниваемыми параметрами отсутствует. Видимо, соотношение концентраций спиралей $C(13_6)/C(15_7)$ в теломере зависит от многих параметров, а не только от $C_{ТФЭ}$. Возможно, это может

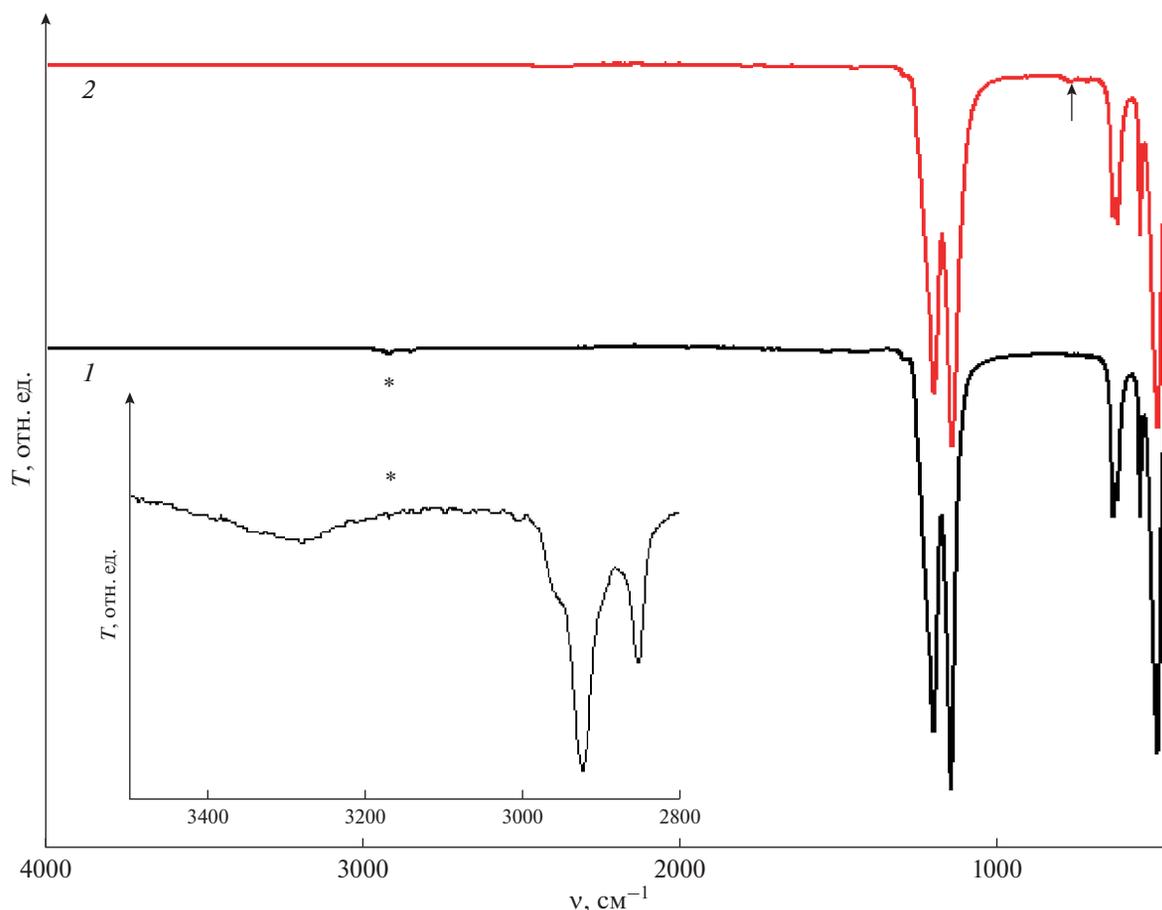


Рис. 1. ИК-спектры ПТФЭ (1) и теломера ТФЭ в карбогале (2). На вставке область спектра (1), отмеченная звездочкой, в увеличенном масштабе.

быть связано с близостью температуры переходов (19–30°C) к комнатной температуре, при которой обычно находятся образцы, и возможности их релаксации при длительном хранении.

Тем не менее есть спектральные особенности в ИК-спектрах теломеров, которые можно однозначно связать с $S_{\text{ТФЭ}}$. Это интенсивность пика 910 см^{-1} , который, как было указано в [1], обусловлен концевыми группами теломера, состоящими из фрагментов молекулы карбогала. На рис. 3 приведен фрагмент спектра и зависимость отношения (I_{910}/I_{638}) от $S_{\text{ТФЭ}}$.

Наблюдается уменьшение этого отношения с увеличением концентрации ТФЭ в растворе. С увеличением концентрации ТФЭ в исходном растворе образуются теломеры с большей длиной цепи, соответственно уменьшается количество концевых групп теломеров (фрагментов молекул карбогала) и интенсивность полосы 910 см^{-1} (рис. 3а), которая связана с колебаниями этих групп. Этот факт является дополнительным подтверждением вхождения фрагментов молекулы карбогала в состав теломера.

Были проведены исследования теплофизических свойств, полученных теломеров. На рис. 4 представлены кривые ДСК ПТФЭ и теломеров ТФЭ в карбогале в диапазоне температур от -20 до $+400^\circ\text{C}$ при скорости нагрева 5°C в мин. По своей форме эти кривые аналогичны. На начальном участке кривой наблюдаются два низкотемпературных эндотермических пика при температуре около 19 и 30°C , обозначенные $T_{\text{мкр.1}}$ и $T_{\text{мкр.2}}$ соответственно. Оба эти пика обусловлены переходом из более совершенной в менее совершенную кристаллическую структуру. Ниже 19°C повторяющееся звено состоит из 6 витков и 13 групп CF_2 , спираль укладывается в триклинную решетку. В диапазоне $19\text{--}30^\circ\text{C}$ спираль раскручивается и состоит из 7 витков и 15 групп CF_2 , образуя гексагональную упаковку. Выше 30°C спираль становится нерегулярно закрученной, но вплоть до температуры плавления в кристаллической области сохраняется гексагональная упаковка цепи [8]. Эти фазовые переходы, как отмечалось ранее, находят отражение и в ИК-спектрах. Высокотемпературный эндотермический пик в области 330°C , обусловленный плавлением полимера, обозначен

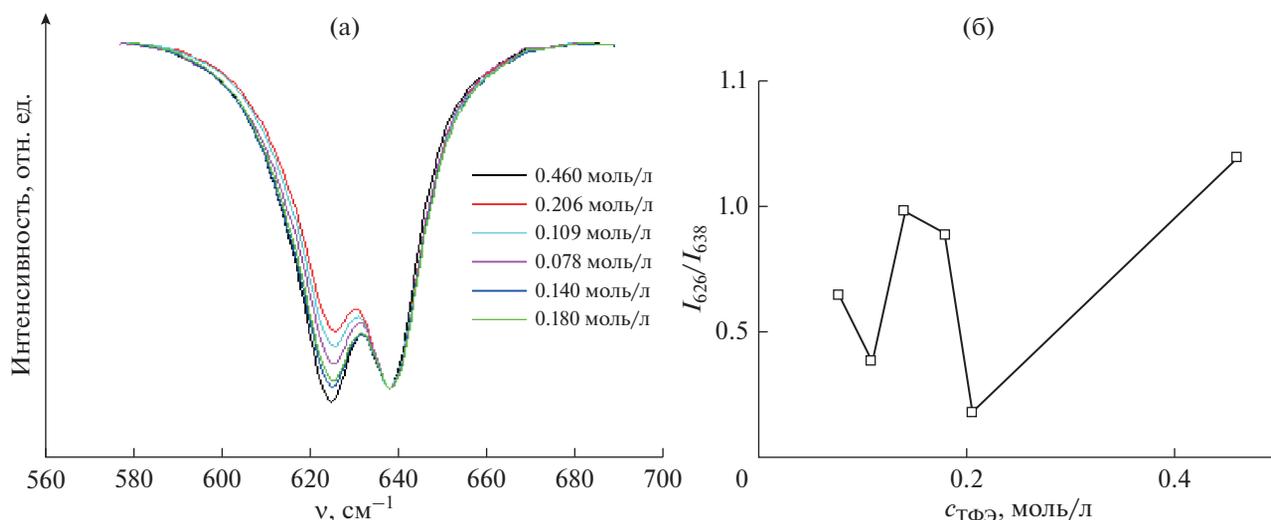


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров исследуемых теломеров, полученных при различных концентрациях ТФЭ (а) и зависимость отношения пиков (I_{626}/I_{638}) от $c_{\text{TFЭ}}$ (б).

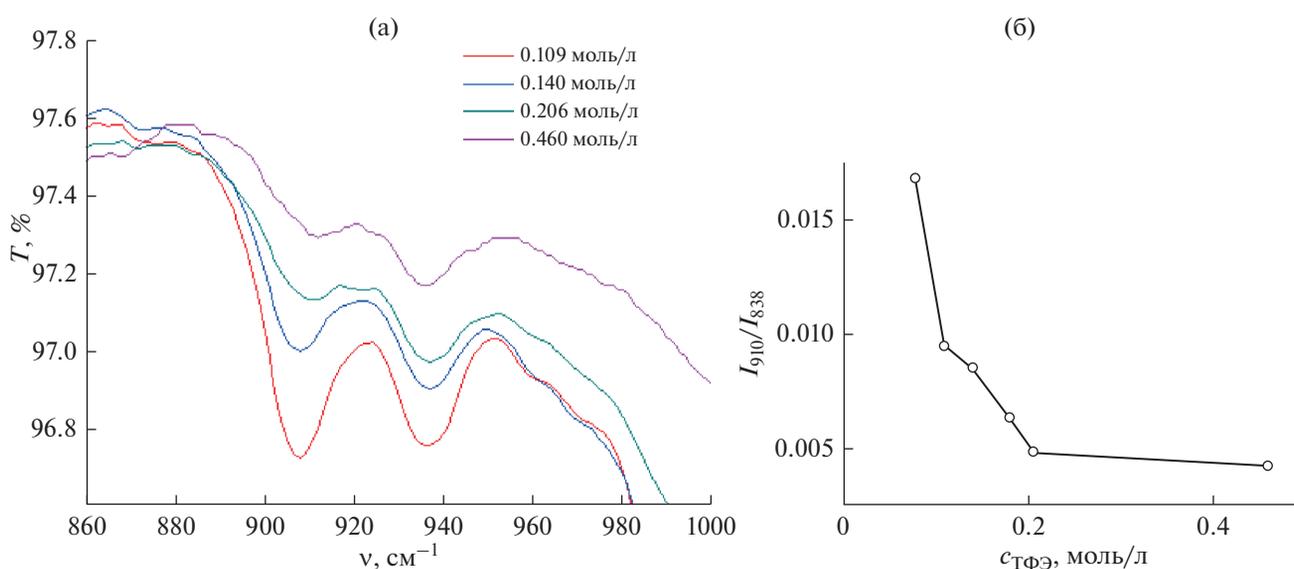


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров исследуемых теломеров, полученных при различных концентрациях ТФЭ (а) и зависимость отношения пиков (I_{910}/I_{838}) от $c_{\text{TFЭ}}$ (б).

как $T_{\text{пл}}$. Сразу отметим, что положения и интенсивности пиков на кривых ДСК теломеров, полученных при разных концентрациях ТФЭ, различаются (рис. 4, кривые 2 и 3). Следует заметить также, что кривые теломера при $c_{\text{TFЭ}} = 0.46$ моль/л и ПТФЭ практически идентичны. Это свидетельствует о том, что при указанной концентрации образуется достаточно высокомолекулярный продукт.

На кривых ДСК для исследованных образцов наблюдаются некоторые различия (рис. 4). Так,

для образцов (№ 5, № 6), полученных при малых концентрациях ТФЭ наблюдается второй пик плавления при 296°C (рис. 4 кривая 3, табл. 1), который связан, по-видимому, с тем, что образуются теломеры с достаточно широким молекулярно-массовым распределением, содержащие значительное количество молекул с малой длиной цепи. Напротив, для теломеров, полученных при больших значениях исходных концентраций ТФЭ (образцы № 1–3), наблюдаются более узкие пики плавления, что свидетельствует о более узком рас-

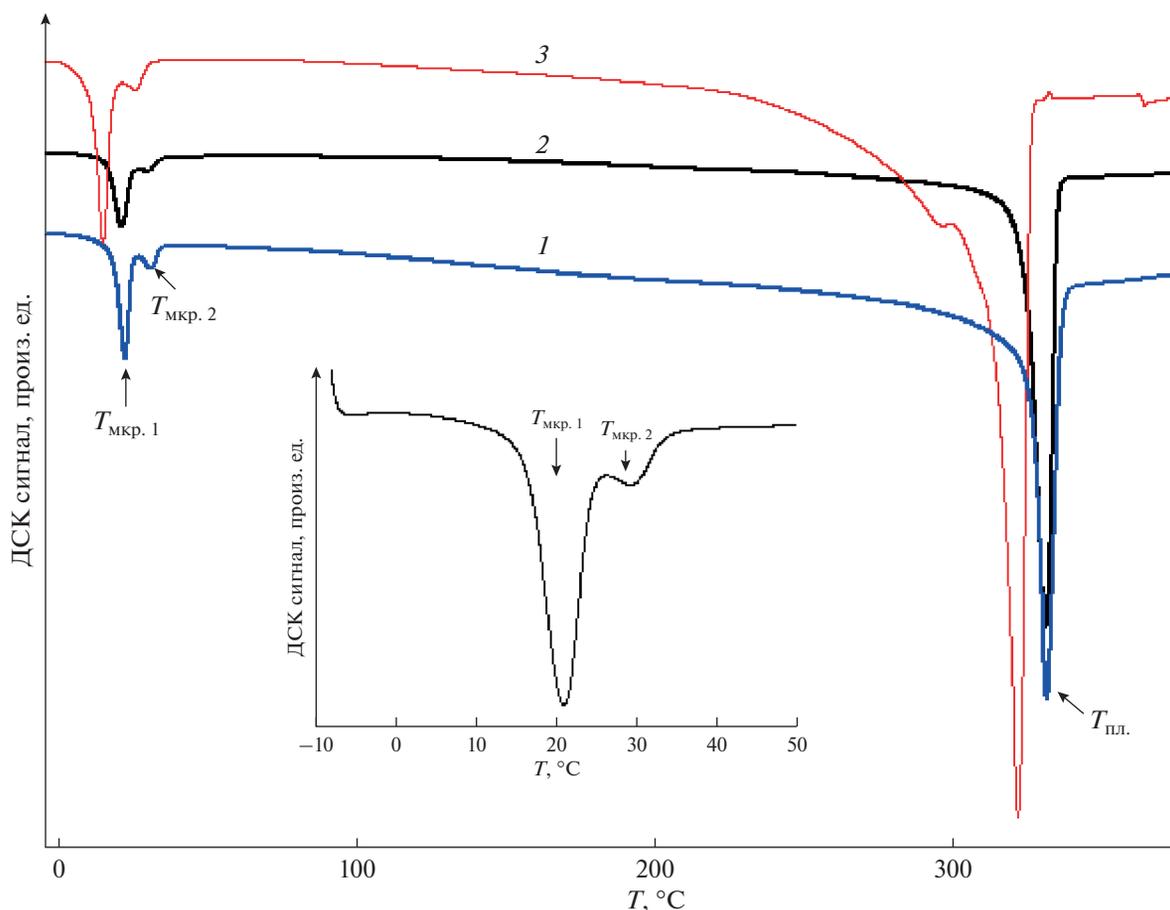


Рис. 4. ДСК кривые ПТФЭ (1), теломера в карбогале при концентрации ТФЭ 0.46 (2) и 0.078 (3) моль/л.

пределении по молекулярным массам, чем у ПТФЭ (образец № 7), использованного в данной работе.

В табл. 1 приведены значения $T_{\text{мкр.1}}$, $T_{\text{мкр.2}}$ и $T_{\text{пл}}$ для теломеров, полученных при разных концентрациях ТФЭ. Видно, что с увеличением $C_{\text{ТФЭ}}$ все указанные параметры растут, однако особенности этого роста несколько отличаются. С ростом концентрации ТФЭ растет температура плавления в интервале 321–331 °С, что свидетельствует о

том, что образующиеся теломеры имеют различную длину цепи, которая увеличивается с увеличением исходной концентрации ТФЭ. Отметим, в частности, что значение $T_{\text{пл}}$ для высокомолекулярных теломеров может превосходить это значение для промышленно выпускаемого ПТФЭ.

Из табл. 1 также следует, что суммарная энтальпия ($\Delta H_{\text{мкр}}$) низкотемпературных фазовых переходов также монотонно растет с ростом $C_{\text{ТФЭ}}$,

Таблица 1. Теплофизические свойства теломеров ТФЭ в карбогале

№ образца	$C_{\text{ТФЭ}}$, моль/л	$T_{\text{мкр.1}}$, °С	$T_{\text{мкр.2}}$, °С	$\Delta H_{\text{мкр.}}$, Дж/г	$T_{\text{пл.}}$, °С	$\Delta H_{\text{пл.}}$, Дж/г	$T_{\text{пл.1}}$, °С
1	0.46	21.2	29.6	9.4	331	68.2	
2	0.205	19.4	28.5	9.3	328	72.2	
3	0.18	17.2	27.0	8.4	325	67.0	
4	0.14	15.2	25.3	7.0	323	61.0	
5	0.109	15.1	25.6	7.0	322	71.9	296
6	0.078	14.5	25.4	6.6	321	67.8	296
7*	ПТФЭ	23.3	30.6	5.0	329	36.2	

* ПТФЭ-лента РТФЕ (НМН, Германия).

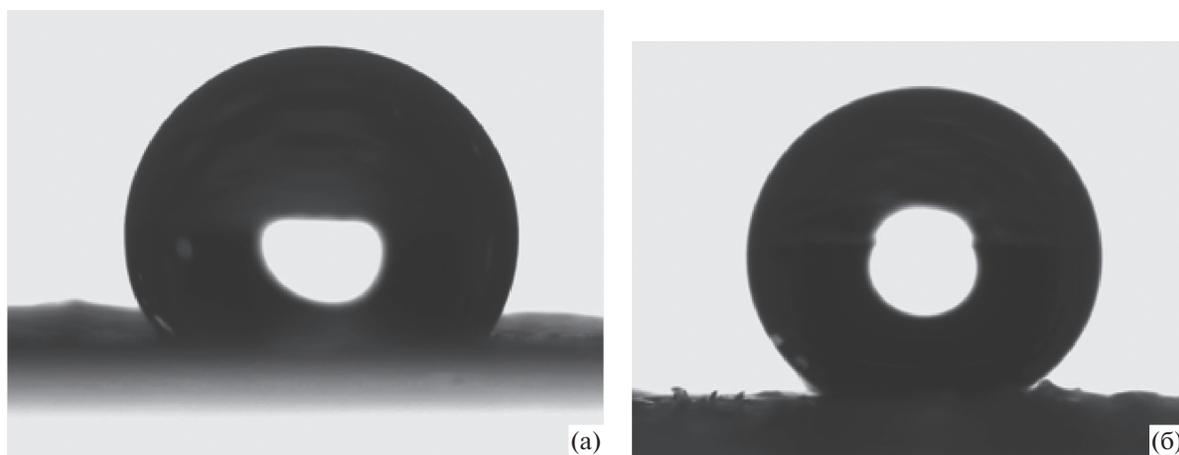


Рис. 5. Краевые углы смачивания стеклоткани, обработанной теломерами ТФЭ в карбогале при концентрации ТФЭ 0.06 (а) и 0.3 (б) моль/л.

тогда как энтальпия плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) не имеет такой ярко выраженной зависимости и составляет 61–72 Дж/г для всех изученных образцов. Известно, что степень кристалличности ПТФЭ (x_c) можно оценить по формуле:

$$x_c = (\Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл. равн.}}) \times 100\%,$$

где $\Delta H_{\text{пл. равн.}}$ – равновесная теплота плавления ПТФЭ со 100% кристалличностью, которая составляет 82 Дж/г [9, 10]. Тогда, если полагать, что для изучаемых теломеров также можно использовать эту формулу, степень кристалличности наших образцов довольно высокая – 74–88%. Отметим, степень кристалличности теломеров явно выше, чем у образца ПТФЭ, использованного в данной работе.

Как отмечалось во введении, растворы перфторированных теломеров целесообразно применить для создания гидрофобных покрытий. В данной работе в качестве подложки использовали алюмоборосиликатную стеклоткань, а гидрофобизатора – растворы теломеров ТФЭ в карбогале, имеющие разную длину цепи, полученные при концентрациях ТФЭ 0.06, 0.2 и 0.33 моль/л. Следует отметить, что концентрации растворов для пропитки, полученных при таких условиях, составляют 0.35, 1.1 и 1.8 мас. % соответственно. Измеренные краевые углы смачивания стеклоткани, полученные для растворов теломеров с концентрацией ТФЭ 0.06 и 0.2 моль/л не превышают 125.5°–128.7° (рис. 5а). Вполне вероятно, что при малой концентрации пропиточного раствора (0.35 мас. %) наносится недостаточное количество теломера, привес образцов не превышает 1.8% и необходимо увеличить количество пропиток. Обычно для пропитки использовали растворы с концентрацией 3.0–4.0 мас. %. Помимо этого возможно, что при концентрации ТФЭ 0.06 моль/л образуются теломеры с малой длиной цепи. Для получения

качественного покрытия длина цепи теломеров должна быть ~15–50 звеньев ТФЭ [2, 3].

Для раствора (1.8 мас. %), полученного при концентрации ТФЭ 0.33 моль/л, краевой угол смачивания достигает 147.4° (рис. 5б). В работе [3] максимальные краевые углы (143°) были получены для гидрофобных покрытий стеклоткани при применении теломеров ТФЭ с концевыми аминогруппами, а минимальные (114°) для теломеров с ОН-группами, что подтверждает целесообразность применения перфторированных теломеров.

Анализ полученных результатов позволяет сделать ряд выводов. Исходная концентрация ТФЭ, при которой проводился синтез, оказывает существенное влияние на теплофизические и структурные характеристики получаемых теломеров. Изучение ИК-спектров подтверждает, что образуются перфторированные теломеры, концевыми группами в которых являются фрагменты молекул карбогала. С увеличением $C_{\text{ТФЭ}}$ растет длина цепи (молекулярная масса) теломеров и повышаются температуры фазовых переходов $T_{\text{мкр.1}}$, $T_{\text{мкр.2}}$ и $T_{\text{пл}}$. Теломеры ТФЭ, полученные при $C_{\text{ТФЭ}} = 0.46$ моль/л, по своим характеристикам близки к ПТФЭ, имеют высокую кристалличность и узкое молекулярно-массовое распределение. Использование полученных теломеров показало, что они являются эффективными гидрофобизаторами и позволяют получить гидрофобное покрытие стеклоткани с краевым углом смачивания выше 140°.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119032690060-9, АААА-А18-118112290069-6) с использованием УНУ “Гамматок-100” и оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Шульга Ю.М. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 5. С. 388.
2. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Кузнецов М.В. // Химическая технология. 2015. № 6. С. 326.
3. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 387.
4. Krimm S. Infrared spectra of high polymers in // Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Springer. 1960. 303 с.
5. Moynihan R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 1045.
6. Василец В.Н., Шульга Ю.М., Иржак А.В., Мележик А.В., Ткачев А.Г. // Химиявы соких энергий. 2019. Т. 53. № 4. С. 274.
7. Quarti C., Milani A., Castiglioni C. // J. Phys. Chem. B 2013. V. 117. P. 706.
8. Пашин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. // Фторопласты. Л.: "Химия", 1978. 232 с.
9. Androsch R., Wunderlich B., Radusch H.J. // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2005. V. 79. P. 615.
10. Runt J., Jin L., Talibuddin S., Davis C.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 8. P. 2781.