

УДК 541.15

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФТОРТЕЛОМЕРОВ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

© 2025 г. И. П. Ким¹*, А. Ф. Шестаков¹, Ю. М. Шульга¹,
В. Ю. Гак¹, С. Р. Алляров¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 11.07.2024 г.

После доработки 11.07.2024 г.

Принята к публикации 05.09.2024 г.

В растворах тетрафторэтилена в окиси пропилена с концентрациями 0.08–4.2 моль/л под действием гамма-лучей источника ^{60}Co при комнатной температуре образуются теломеры, длина цепи которых зависит от содержания мономера в растворе. Расход мономера в процессе облучения контролировали калориметрически и гравиметрически, его полная конверсия наблюдается при дозах облучения 10–15 кГр. Молекулярно-массовые характеристики продуктов радиолиза определены методом термогравиметрии. Теломеры с длиной цепи меньше 6 образуют истинные растворы. При степени полимеризации мономера 6–15 образуются коллоидные растворы, при более 15 – плотные гели. В структуре фтортеломера окиси пропилена сохраняется концевая функциональная эпоксигруппа. Морфология слоев покрытий исследовалась атомно-силовой микроскопией.

Ключевые слова: радиационная теломеризация, тетрафторэтилен, окись пропилена, фтортеломер, гидрофобность, квантово-химическое моделирование, АСМ, ИКС

DOI: 10.31857/S0023119325010089 **EDN:** SOYRJC

ВВЕДЕНИЕ

Перфторированные (ПФ) олигомеры перспективны для получения новых полезных материалов и прекурсоров: полимерных мембран для топливных элементов [1], полимерных оптоволокон с низкими потерями [2, 3], термо- и коррозионностойких и ультрагидрофобных тонкослойных покрытий [4, 5]. Это связано с уникально высокой прочностью, жесткостью и слабым межмолекулярным взаимодействием ПФ углеродных цепей. Чтобы реализовать эти возможности, необходимо, в частности, найти условия, при которых образуются олигомеры с длиной цепи, оптимальной для данной области применения. В настоящее время подобные исследования широко проводятся за рубежом [5–15]. Основная трудность таких исследований связана с тем, что ПФ олигомеры с длиной цепи, большей 4–6 мономерных звеньев, образуют не гомогенные, а коллоидные растворы, переходящие в гели с ростом концентрации олигомеров и длины цепи. Фазовые переходы, в свою очередь, влияют на процесс полимеризации, изменяя соотношение констант скоростей роста и передачи цепи.

Получение олигомеров с концевыми группами, способными к дальнейшей полимеризации, открывает возможность конструирования полимеров со специальной архитектурой (гибкая основная цепь

с изменяемой длиной звена и боковые цепи из жестких перфторированных стержней различной длины). Полимеры с архитектурой типа “щетки” или “гребня” (гибкой основной цепью с приштым к ней олигомерными боковыми группами [5–8]) получаются полимеризацией образующих основную цепь мономеров, к которым предварительно присоединены боковые группы различной длины. Например, в качестве основной цепи используют акрилаты и метакрилаты, а боковых групп – растворимые перфторированные спирты с длиной цепи от 1 до 4 звеньев тетрафторэтилена (ТФЭ) [8, 9]. Получение полимеров с более длинными ПФ боковыми цепями и различной длиной звена основной цепи не описано, хотя эти параметры определяют свойства “щеток”. Более того, увеличение длины ПФ боковых групп интересно тем, что это приведет к уменьшению объемной доли СН-групп и тем самым к уменьшению потери в оптоволокне. При полимеризации ТФЭ в циклическом эфире – тетрагидрофуране (ТГФ) – сохраняется структура концевых групп растворителя, т.е. образуются реакционноспособные мономеры для синтеза разветвленных полимеров [5]. Полимеризация ТГФ и его производных описана в работах [10, 11].

Ультрагидрофобность достигается сочетанием гидрофобности материала покрытия с его нанораз-

мерной шероховатостью. В частности, наноразмерные структуры образуются из амфи菲尔ных агрегатов, в состав которых одновременно входят гидрофобные и гидрофильные группы [12, 13]. Самоорганизация молекул в надмолекулярные структуры, обусловленная связями между функциональными группами с заданным расположением, рассматривается как один из основных методов получения наноструктурированных материалов [14]. Роль функциональных групп играют заместители, способные образовывать межмолекулярные водородные и координационные связи [15].

Изменяя природу растворителя и концентрацию мономера при радикальной теломеризации ТФЭ, можно варьировать длину цепи и состав концевых групп. Цель настоящей работы – исследование свойств продуктов радиационной теломеризации ТФЭ в растворах окиси пропилена

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве растворителя (телогена) был выбран циклический эфир – окись пропилена (CH_2CHO) CH_3 (ОП) (фирмы Acros, 99% чистоты), содержащий эпоксигруппу. Теломеры получали по методике [16, 17] при облучении растворов ТФЭ различной концентрации (0.2–4.2 моль/л) в растворителе в запаянных стеклянных ампулах. Радиолиз проводили на гамма-установке УНУ “Гамматок-100” ФИЦ ИПХФ и МХ РАН при комнатной температуре интегральной дозой 10–15 кГр, при которой происходит полная конверсия ТФЭ.

Растворители предварительно дегазировали на вакуумной установке до остаточного давления 1.333 Па при -196°C , затем в ампулу намораживали необходимое количество ТФЭ и запаивали. Анализ смеси реагентов проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) в диапазоне температур от -196 до 27°C . Для ТФЭ $T_{\text{пл}} = -142.5^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -76.3^{\circ}\text{C}$, ОП – $T_{\text{пл}} = -112^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 34.2^{\circ}\text{C}$. Расход ТФЭ определяли калориметрически по измерениям удельных теплот плавления реагентов и гравиметрически.

Измерения дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) проведены на дериватографе Q-1500D в корундовом открытом тигле. Скорость нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, масса навесок – 50–100 мг, эталон – Al_2O_3 . Образцы готовили удалением растворителя из облученных растворов высушиванием при комнатной температуре или вакуумной отгонкой.

Квантово-химическое моделирование радикальных реакций, приводящих к образованию теломеров в системе ТФЭ + ОП, проведено с использованием

функционала плотности РВЕ [18] и расширенного базиса: С, О, F [5s5p2d/3s3p2d], H[5s1p/3s1p] для валентных электронов и SBK псевдопотенциала [19]. Все расчеты проводились с помощью программного комплекса ПРИРОДА [20] с использованием вычислительных возможностей МСЦ РАН.

ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре с разрешением 4 см^{-1} в диапазоне 4000–400 cm^{-1} на ИК Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum Two с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Морфология слоев покрытий измерялась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Integra Aura фирмы NT-MDT (г. Зеленоград, Россия) при комнатной температуре в режимах амплитудного и фазового изображения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

При замораживании в блоке калориметра бинарной смеси ТФЭ + телоген до -196°C для всех исследованных концентраций ТФЭ в телогене индивидуальные вещества образуют собственную кристаллическую fazу, и при размораживании смеси до 27°C фиксируются два пика плавления – мономера и растворителя. На кривых размораживания продуктов радиолиза дозой 5 кГр в диапазоне температур от -196 до 27°C пика плавления ТФЭ не наблюдается, остается пик плавления растворителя. Уже при таких малых интегральных дозах ТФЭ практически весь вступает в реакцию теломеризации. Гравиметрические измерения также показали, что ТФЭ практически полностью расходуется в процессе радиолиза растворов ТФЭ в ОП.

Однородность фтортеломера ОП зависит от начальной концентрации (C_0) ТФЭ в ОП. Растворы теломеров в ОП остаются гомогенными при $C_0 < 0.2$ моль/л. В более концентрированных растворах появляется опалесценция, указывающая на образование коллоидных частиц, т.е. переход через нижнюю границу расслоения [16]. Появление однородного геля (верхняя граница расслоения) наблюдается при $C_0 > 0.6$ моль/л. Продукты теломеризации ТФЭ с длиной цепи большей 5, как было показано в работах [16, 17, 21], образуют микронные коллоидные частицы, состоящие из теломеров, сольватированных растворителем.

Для определения молекулярно-массового распределения (ММР) олигомеров с числом звеньев $n > 6$ и суммарной доли олигомеров с $n > 15$ применяли предложенный в работах [22, 23] метод термогравиметрического анализа. ММР теломеров, по-

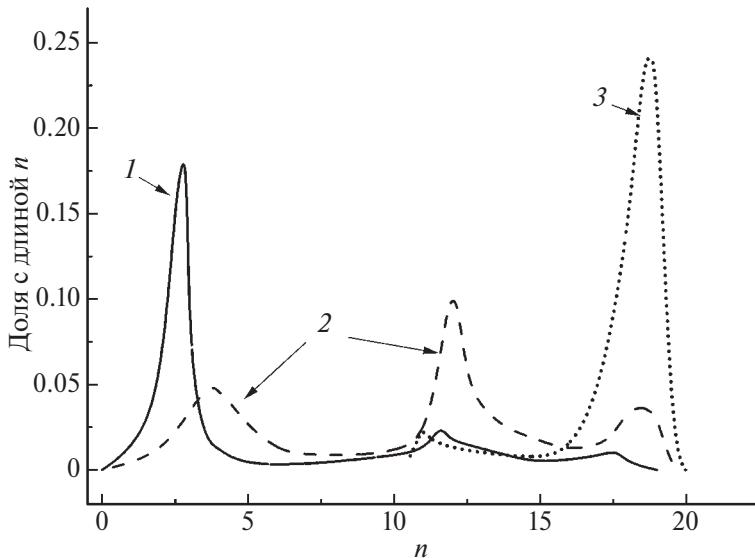


Рис. 1. Кривые ММР по данным термогравиметрии теломеров ТФЭ в ОП с концентрацией исходного раствора (моль/л): 0.6 (1), 1.0 (2), 4.2 (3).

лученных при γ -радиолизе растворов ТФЭ различной концентрации в ОП, рассчитанные из экспериментальных данных термогравиметрии, показаны на рис. 1. Видно, что с ростом концентрации ТФЭ в исходном растворе увеличивается относительный выход высокомолекулярных теломеров (рис. 1, кривые 1–3).

В случае окиси пропилена с $T_{\text{кип}} = 34.2^\circ\text{C}$, низшие теломеры с $n = 1$ – 2 имеют температуру кипения меньше или порядка 100°C , поэтому при высушивании образцов для термогравиметрических измерений возможны потери этих фракций. На кривой ММР образца при $C_0 = 0.6$ моль/л (рис. 1, кривая 1) видно, что продукт радиолиза состоит в основном из теломеров с $n = 3$ – 5 . При увеличении концентрации ТФЭ в облучаемой смеси растет доля теломеров с большей длиной цепи – рис. 1, кривая 2. При $C_0 = 2$ – 4 моль/л образуются высшие теломеры с длиной цепи $n > 15$, образующие плотный гель, доля которых возрастает до 0.9.

Для исследуемых растворителей с ростом начальной концентрации ТФЭ в ОП наблюдаются фазовые переходы от идеального к коллоидному раствору и затем к гелю. Особенностью коллоидных растворов является рост отношения олигомер/растворитель с увеличением исходной концентрации ТФЭ в растворе [22]. Изменение формы ММР происходит в области концентраций ТФЭ, при которых происходит образование коллоидных частиц. В коллоидных растворах ММР становится бимодальным (рис. 1). Низкомолекулярная составляющая имеет максимум при $n = 3$ – 5 и уменьшается по интенсивности с ростом C_0 . Максимум высокомолекулярной

составляющей появляется в той области C_0 , где идеальный раствор переходит в коллоидный и смешается с ростом C_0 в сторону больших n . При $C_0 \approx 0.6$ моль/л, когда образуется гель, массовая доля низкомолекулярных олигомеров ($n \leq 5$) становится меньше доли олигомеров с длиной цепи $n \geq 15$. В области температур, превышающих температуру деструкции, удается определить только долю олигомеров с длиной цепи $n \geq 15$.

Экспериментальные исследования морфологии покрытий представлены на рис. 2. Коллоидные растворы фтортеломеров ОП наливались на поверхность подложек из алюминиевого деформируемого сплава и сушились при 23°C в течение 1–2 ч, образуя слои толщиной около 10–30 мкм. Изменение строения покрытий производилось нагреванием в течение 1–2 ч при температуре 100°C . При первоначальном удалении свободного, не входящего в состав коллоидных частиц, растворителя образуется “рыхлый” ксерогель, состоящий из слабосвязанных конгломератов, в которых преимущественно сохраняется структура коллоидных частиц. Средняя высота перепадов рельефа покрытия равна ~ 1.0 мкм (рис. 2а). Между перепадами рельефа отсутствуют относительно плоские участки, что, по-видимому, отвечает плотно расположенным один к другому выступам рельефа (комкам). Из рассмотренного следует, что при комнатной температуре покрытие сплошное, хотя и неравномерно по толщине, периодически вдоль любого выбранного направления. В последующем процессе сушки с прогревом при 100°C средний размер коллоидных частиц уменьшается от 1 до 0.5 мкм за счет частичного удаления

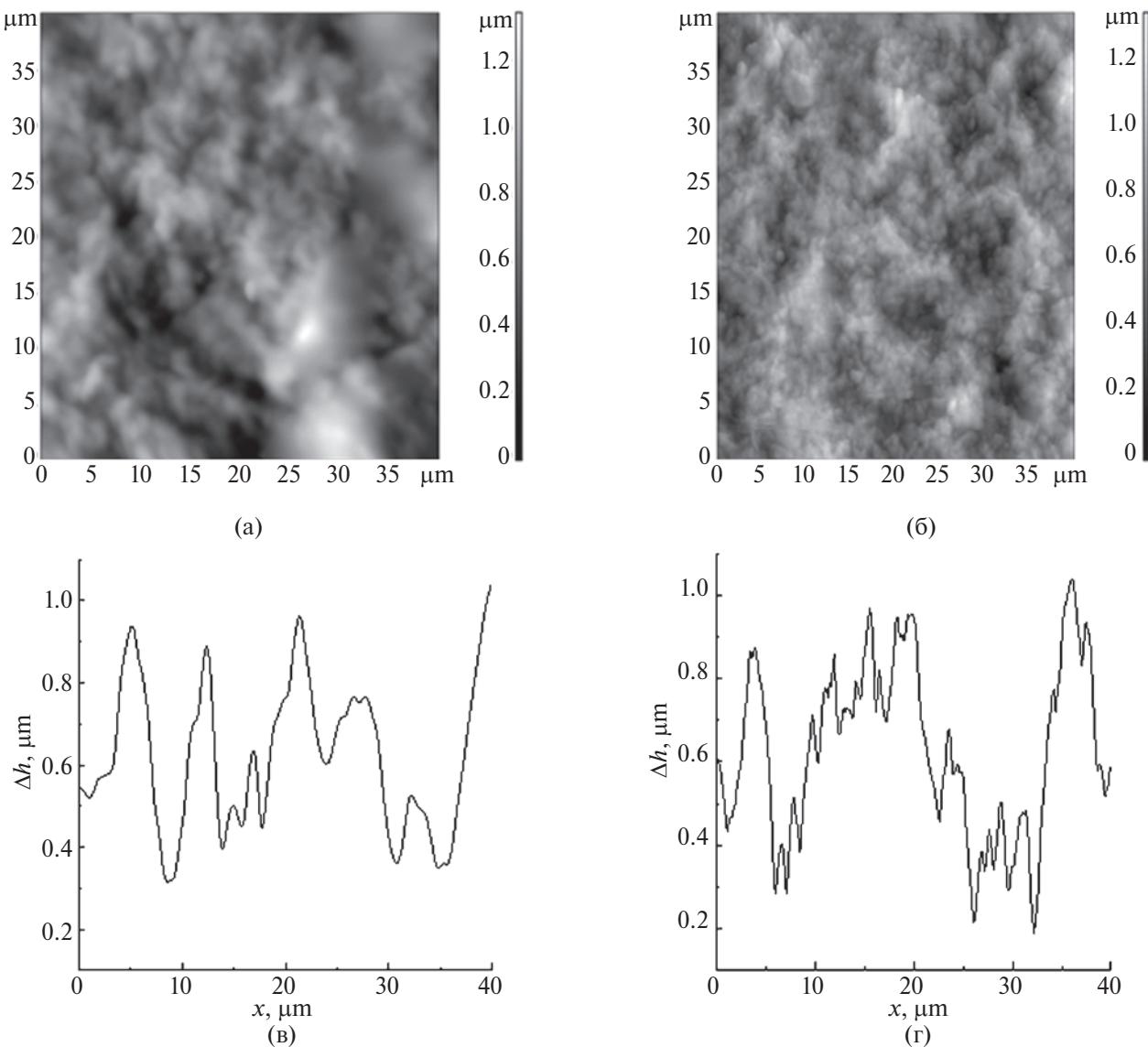


Рис. 2. АСМ изображения покрытий на основе фтортеломера ОП на поверхности алюминиевого деформируемого сплава в амплитудном представлении – верхняя панель, рельефном – нижняя панель. Площадь наблюдения 40×40 мкм. Сушка покрытия проводилась при 23°C (а), 100°C (б).

входящего в их состав растворителя и олигомеров с короткими цепями и связанного с этим уплотнением каркаса (рис. 2б). Медленное испарение растворителя из состава геля происходит при термообработке, сопровождается деформацией каркаса и образованием аэрогеля с новыми структурными элементами микронного (плотные конгломераты и связывающие их микроволокна) и наноразмерного масштаба. В работе [17] и в данной работе исследована полимеризация ТФЭ в растворах циклических эфиров с образованием теломеров, сохраняющих реакционноспособную функциональную группу, пригодную к последующей полимеризации [5, 10, 11]. Сохранение способных к дальнейшей полимеризации циклов открывает интересную возможность полу-

чения сополимеров со структурами типа стержень–клубок, в которых стержнями являются перфторированные олигомеры. Полимеры с такой архитектурой, но более простыми заместителями, привлекают внимание в последнее время [25, 26].

Проведение полимеризации фтортеломеров даст возможность получить полимеры с гибкой гидрофильной основной цепью и жесткими перфторированными гидрофобными боковыми цепями различной длины. Размер основного полимерного звена можно варьировать подбором телогена в зависимости от полимеризационной способности концевой группы, а длина боковой перфторированной группы будет определяться степенью полимеризации ТФЭ в теломере.

Таблица 1. Результаты декомпозиции фрагмента ИК-спектра (рис. 6) и отнесение отдельных пиков

Пик	Положение, см^{-1}	Полуширина, см^{-1}	Интенсивность, %	Отнесение
1	1794	24	4.0	$n(\text{C}=\text{O})$
2	1733	74	46.3	$n(\text{C}=\text{O})$
3	1727	23	3.9	$n(\text{C}=\text{O})$
4	1682	39	19.4	$n(\text{C}=\text{O})$
5	1650	64	26.3	$n(\text{C}=\text{C})$
6	1621	6	0.1	$d(\text{H}_2\text{O})$

Теломеризация ТФЭ в ТГФ происходит с передачей цепи через α -водород фуранового кольца с сохранением пятичленного эфирного цикла и образуются короткоцепочечные теломеры даже при высоких концентрациях ТФЭ, что говорит о высоком значении отношения констант скорости передачи и роста цепи [17]. Это подтверждается результатами квантово-химического моделирования, показывающего практическое отсутствие отрыва атома Н от молекулы ТГФ в процессе теломеризации [17].

При использовании ОП с трехчленным эфирным циклом в качестве телогена с ростом концентрации ТФЭ в растворе увеличивается доля высших теломеров и наблюдается образование истинных растворов, коллоидных растворов и гелей. Отношение констант скорости передачи и роста цепи, как функция ее длины n , найденной из измерений ММР продуктов теломеризации ТФЭ в растворителях с образованием высших теломеров, как было показано в работе [24], возрастает в 1.5–2.5 раза в интервале n от 2 до 5, почти постоянна в интервале n от 6 до 10 и увеличивается в 7–10 раз в интервале n от 12 до 20.

В результате обрыва цепи путем переноса атома Н из ОП на макрорадикал могут образоваться первичные, вторичные или третичные радикалы. Проведенный расчет энергии активации соответствующих модельных реакций с использованием функционала плотности РВЕ дал значения 5.4, 3.3 и 2.6 ккал/моль (см. структуру переходных состояний (а, б, в) на рис. 3). Для аналогичной реакции отрыва атома Н от α -С–Н связи ТГФ получена заметно меньшая величина 0.7 ккал/моль, что полностью соответствует более раннему переходному состоянию, расстояние $-\text{CF}_2\ldots\text{H}$ равно 1.50 Å, против 1.38 Å при образовании вторичного радикала из ОП (см. рис. 3б). Возможные процессы присоединения макрорадикала по атому О с раскрытием оксетанового цикла маловероятны, так как требуют энергий активации 12.6 и 11.7 ккал/моль соответственно (см. рис. 3г, 3д). Таким образом, реакционная способность метильной группы оказывается наименьшей и наиболее вероятными вторичными радикалами из окиси пропилена являются радикалы со свободной

валентностью в трехчленном цикле. Дальнейшие процессы присоединения этих радикалов по двойной связи ТФЭ требуют незначительной энергии активации 0.2, 0.1 и 2.7 ккал/моль для первичных, вторичных и третичных радикалов соответственно (см. структуру ПС на рис. 4).

В системе



моделирующей реакционную смесь, возможно прохождение двух радикальных реакций отрыва атома Н от ОП и присоединения к ТФЭ. Рассчитанное значение разности энергии активации в случае отрыва третичного атома Н составляет 1.5 ккал/моль. Это дает различие соответствующих констант скорости в 15 раз при комнатной температуре. С учетом того, что мольная доля ТФЭ на порядок меньше мольной доли ОП, этот результат согласуется с малой длиной получающихся олигомеров в экспериментах.

Следует также учесть, что изомеризация первичных радикалов из ОП с раскрытием оксетанового цикла с образованием ациклических радикалов $\text{Me}-\text{CO}-\text{CH}_2\cdot$, $\text{Me}-\text{CH}\cdot-\text{CHO}$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\cdot$ протекает с энергетическим выигрышем 32.9, 34.9 и 3.3 ккал/моль соответственно (рис. 5). Переходные состояния для этих реакций располагаются примерно на 10 ккал/моль выше соответствующих исходных циклических форм. Оценка константы скорости изомеризации в стандартных условиях на основе теории активированного комплекса и рассчитанных статистических сумм дает величину порядка 10^{-6} с^{-1} . Для типичной концентрации мономера $\sim 1 \text{ моль/л}$ и константа скорости присоединения [21] углерод-центрированных радикалов из растворителя к ТФЭ равняется $2.0 \times 10^9 \text{ л/моль с}$. Как видно, скорость присоединения первичных радикалов по двойной связи намного больше скорости их изомеризации. Таким образом, маловероятно, чтобы изомерные радикалы $\text{Me}-\text{CO}-\text{CH}_2\cdot$, $\text{Me}-\text{CH}\cdot-\text{CHO}$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\cdot$ могли быть концевыми группами теломеров. Однако в этом случае

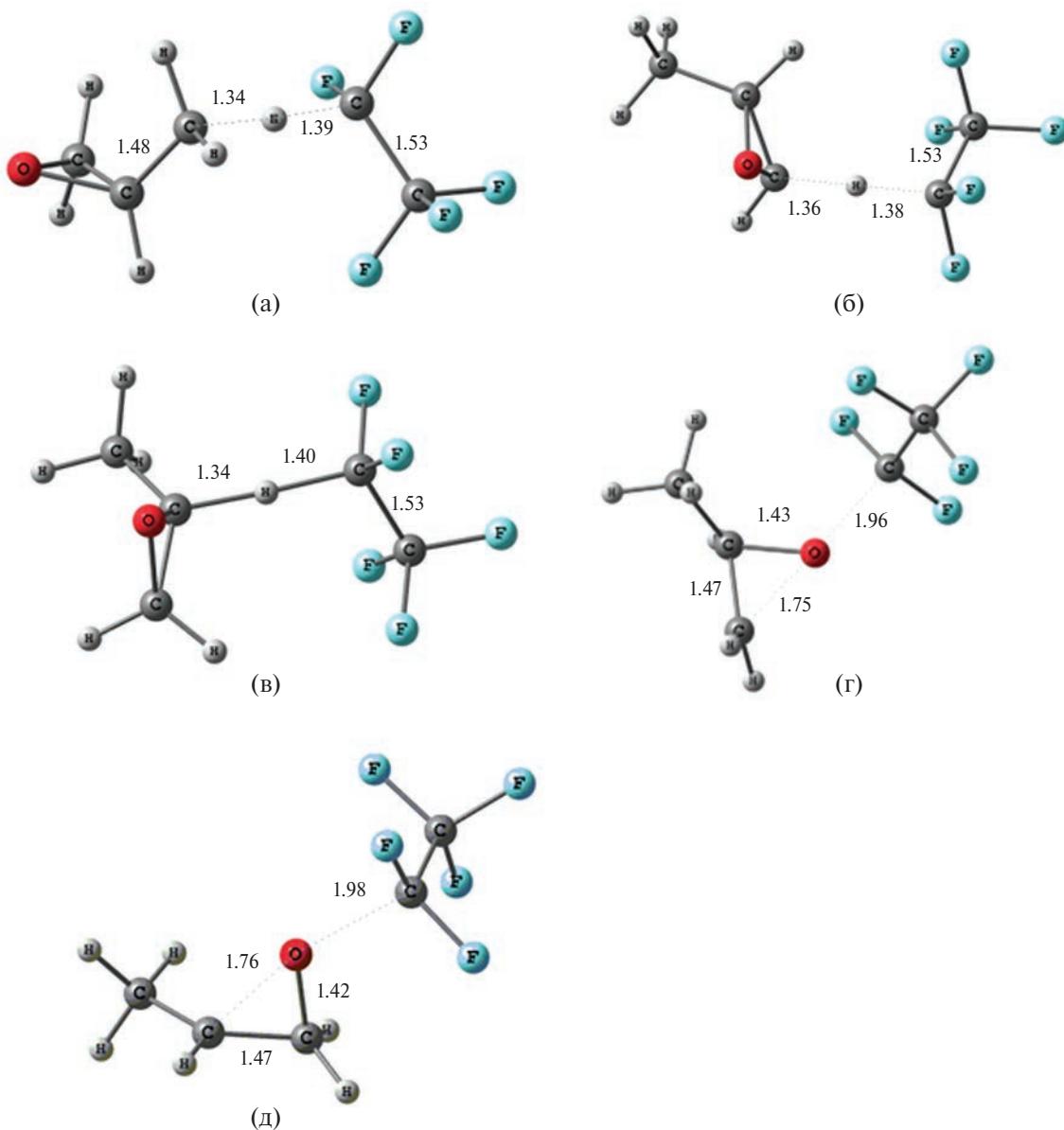


Рис. 3. Структура переходного состояния при отрыве атома Н радикалом C₂F₅ от первичной (а), вторичной (б) и третичной (в) C—H связи ОП (а—в), а также его присоединения по атому О (г, д). Расстояния указаны в Å.

в ИК-спектре продукта должны появиться характеристические валентные C=O и C=C колебания, что можно экспериментально зафиксировать. По данным выполненного расчета для теломеров CH₃—CO—CH₂C₆F₁₃, CH₃—CH(C₆F₁₃)—CHO и CH₂=CH—O—CH₂C₆F₁₃ соответствующие валентные колебания двойных связей имеют волновые числа 1732 (11.5%), 1764 (9.9%) и 1630 (10%) см^{−1}, где величины в скобках – отношение интенсивности этих колебаний к суммарной интенсивности валентных C—F колебаний этих теломеров с $n = 3$.

Наиболее интенсивными в ИК-спектре образца (рис. 6) являются полосы валентных колебаний (ν) связей C—F (1201 и 1146 см^{−1}) [27]. Полосы в низ-

кочастотной области спектра (638, 554 и 501 см^{−1}) связаны с виляющими, деформационными и качательными колебаниями C₂F₅-групп. Подтверждение предположения о том, что в составе теломера присутствуют концевые группы, которые образовались в результате взаимодействия олигомерной цепочки ТФЭ с продуктами радиационной деструкции оксида пропилена, следует из наличия трех пиков при 2983, 2931 и 2854 см^{−1}.

На вставке рис. 6 приведен фрагмент спектра в области валентных колебаний связей C=O. Мы предлагаем следующее отнесение пиков в показанном фрагменте. Пики при 1789 и 1727 см^{−1} относятся к валентным колебаниям связей C=O. В интенсив-

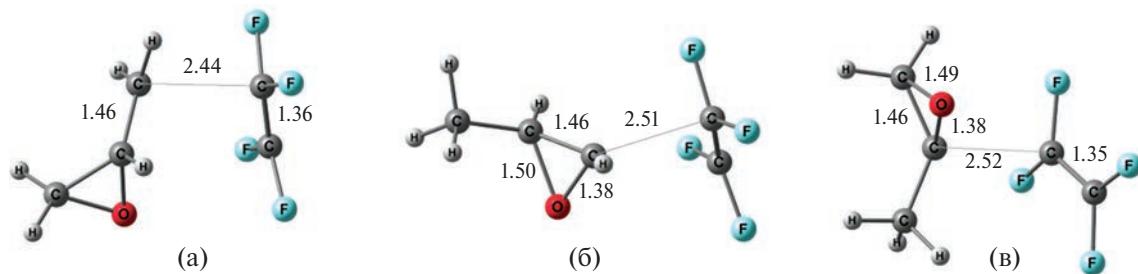


Рис. 4. Структура переходного состояния при присоединении первичного (а), вторичного (б) и третичного (в) радикала из ОП к ТФЭ. Расстояния указаны в Å.

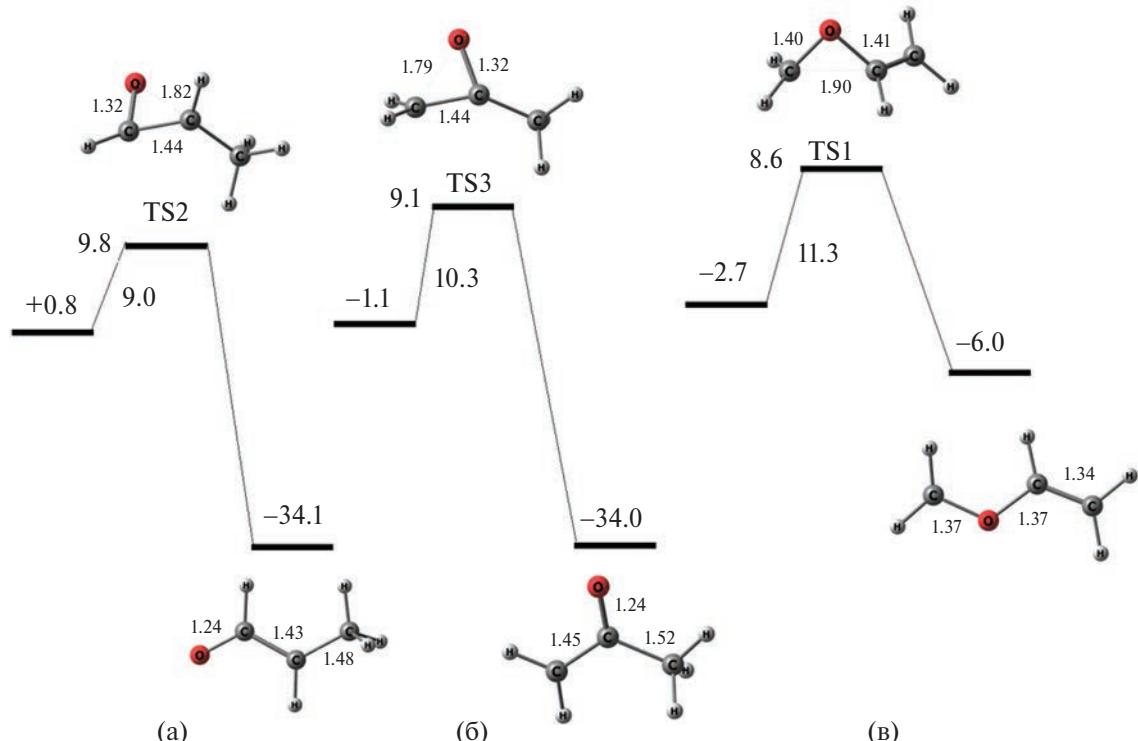


Рис. 5. Энергетическая диаграмма изомеризации и структура переходного состояния при присоединении вторичного (а), третичного (б) и первичного (в) радикала из ОП. Расстояния указаны в Å. Энергетические уровни даны относительно исходной системы $\text{C}_2\text{F}_5\cdot + \text{OP}$.

нность пика при 1681 cm^{-1} дают вклад валентные колебания кабонильных групп, колебания двойных связей $\text{C}=\text{C}$ и деформационные колебания молекул воды. Адсорбцию воды следует учитывать, поскольку в спектре исследуемого образца присутствуют пики $\text{O}-\text{H}$ колебаний.

Можно отметить, что в литературе имеются убедительные доказательства того, что при деструкции ПТФЭ в области от 1800 до 1650 cm^{-1} возникают пики, которые связаны с валентными колебаниями таких групп как $-\text{CF}=\text{CF}_2$ (1785 cm^{-1}), $-\text{CF}=\text{CF}$ (1730 и 1717 cm^{-1}) [28]. Однако при этом также возникают колебания COF (1883 cm^{-1}) и CF_3 (985 cm^{-1}) групп, которые в исследуемом образце обнаружены не были. Следовательно, наблюдаемые пики 1789 и 1727 cm^{-1} имеют другую природу.

Для определения относительных интенсивностей отдельных пиков на количественном уровне этот участок спектра был перестроен в режиме на “поглощение” с вычетом фона на основе его линейной аппроксимации (см. рис. 6.) Интегральная интенсивность группы пиков в области валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ (спектральный диапазон 1842 – 1571 cm^{-1}) этой группы пиков составляет 0.83% от интегральной интенсивности пиков, которые обусловлены валентными колебаниями связей $\text{C}-\text{F}$ (спектральный диапазон 1350 – 900 cm^{-1} , рис. 6). Сопоставляя относительную интенсивность с теоретической (см. выше), можно полагать, что суммарный выход теломеров с раскрытым оксетановым циклом составляет примерно 8% .

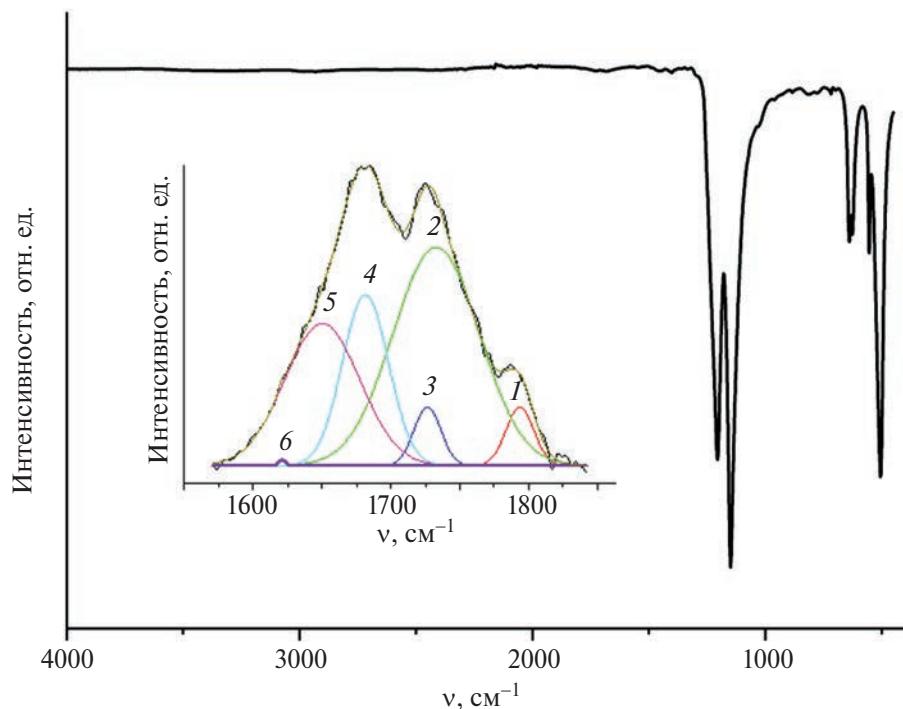


Рис. 6. ИК-спектр после сверхкритической сушки образца теломера, полученного при теломеризации ТФЭ в ОП с концентрацией исходного раствора 0.8 моль/л. На вставке фрагмент ИК-спектра в области валентных колебаний связей C=C и C=O режиме “поглощение” в области и его аппроксимация отдельными пиками.

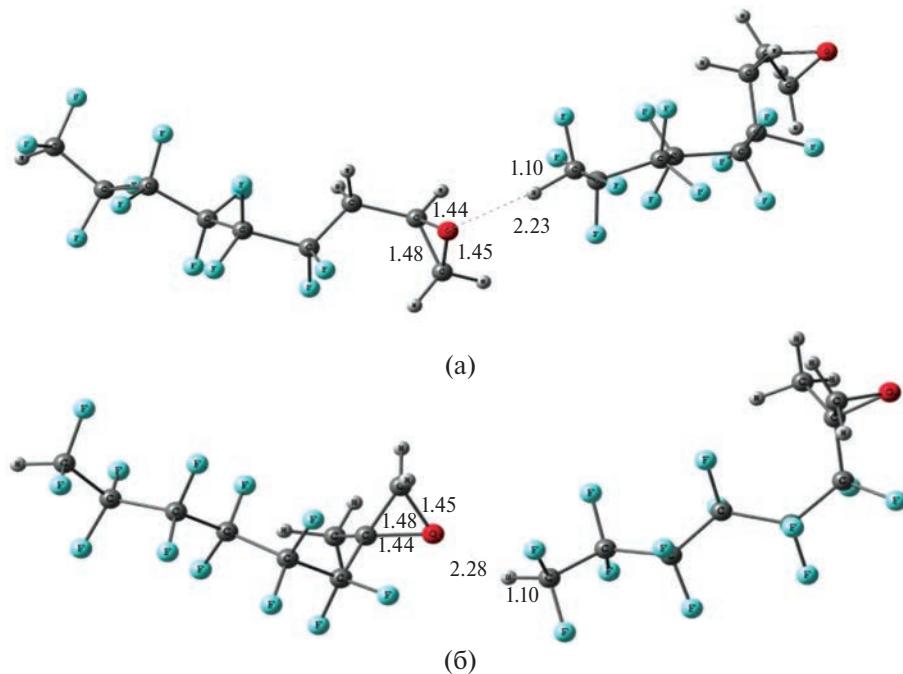


Рис. 7. Структура комплекса из двух теломеров, соединенных водородной связью по концевым группам CF_2H и атомом О фрагмента ОП с макрорадикалом, присоединенным к CH_3 -группе (а) или оксетановому циклу (б).

На рис. 6 и в табл. 1 можно видеть описание группы пиков в спектральном диапазоне $1842-1571 \text{ см}^{-1}$ гауссовыми линиями. Отнесение пиков было сделано на основании литературных данных [29]. Результаты декомпозиции, когда варьировались

все параметры, показали, что достаточно трех пиков (2, 4 и 5) для описания этого фрагмента спектра. Минорные пики 1, 3 и 6 можно рассматривать как подгоночные. Основной вклад в эту часть спектра дают валентные колебания карбонильной группы.

Второй по важности вклад мы связываем с колебаниями двойных связей C=C (1650 см⁻¹, пик 5). Мы считаем, что значение 1650 см⁻¹ несколько превышает характерное значения для деформационных колебаний адсорбированных молекул воды. Попытку ввести в рассмотрение адсорбированную воду (пик 6) можно считать неудачной. Пики 1650 и 1733 см⁻¹ неплохо согласуются с рассчитанными значениями 1630 и 1732 см⁻¹ для C=C и C=O колебаний. Для CO колебания концевой группы HCO рассчитанное значение 1764 наиболее сильно отличается от экспериментального 1682 см⁻¹. Можно связать это с более сильным влиянием окружения, так как для теломера с концевой C=O группой дипольный момент 4 Д, что в 2 раза больше, чем для изомеров.

Это обуславливает больший энергетический эффект взаимодействия с окружением, и соответственно его большее влияние на свойства теломера. В качестве примера можно привести достаточно большую энергию взаимодействия основных теломеров (без раскрытия диоксетановых циклов) с участием эпоксидного атома O и C—H связи концевой CF₂H группы (см. рис. 7), которая составляет 2.8 ккал/моль и 2.1 ккал/моль при расстояниях H—O=2.23 и 2.28 Å, для структур (а) и (б) на рис. 7 соответственно.

С учетом близости молекулярных характеристик ацетона и ОП как растворителей можно использовать оценку средней степени полимеризации ТФЭ из [21]:

$$\bar{n} \approx 2 \cdot 10^{-2} C \exp(E_a / RT), \quad (1)$$

где C – концентрация ТФЭ в моль/л, E_a – энергия активации реакций передачи цепи на растворитель. Для рассчитанной величины E_a ~3 ккал/моль и C ~1 моль/л она дает величину 4, хорошо согласующуюся с экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В растворах тетрафторэтилена в окиси пропилена с концентрациями 0.08–4.2 моль/л при малых интегральных дозах облучения (~10 кГр) образуются теломеры, длина цепи которых зависит от концентрации мономера. Растворы теломеров в ОП с длиной цепи *n* < 6 остаются гомогенными при начальной концентрации ТФЭ < 0.2 моль/л. В более концентрированных растворах образуются коллоидные частицы со средней длиной цепи *n* = 6–15. Появление однородного геля наблюдается при начальной концентрации ТФЭ больше 0.6 моль/л (с длиной цепи *n* > 15). В структуре фтортеломера ОП в основном сохраняется концевая функциональная эпоксигруппа.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме госзадания FFSG-2024-0007 № 124013000722-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванчев С.С., Мякин С.В.// Успехи химии. 2010. Т. 72. С. 117.
2. White W.R., Dueser M., Reed W.A., Onishi T. // IEEE Photonics Techn. Lett. 2000. V. 12. P. 347.
3. Gravina R., Testa G., Bernini R. // Sensors. 2009. V. 9. P. 10423.
4. McKeen L.W. / Fluorinated coatings and finishes handbook. PDL Series. N.Y.: Andrew Publ., 2005.
5. Ameduri B., Boutevin B. Well-architected fluoropolymers: Synthesis, properties and applications. Amsterdam: Elsevier, 2004.
6. Potemkin I.I., Palyulin V.V. // Polym. Sci. Ser. A. 2009. V. 51. P. 163.
7. Erukchimovich I., Theodorakis P.E., Paul W., Binder K. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. 054906.
8. Soules A., Pozos C., Ameduri B., Joly-Duhamel C., Es-sahlhi M., Boutevin B. // J. Polym. Sci. A. 2008. V. 46. P. 3214.
9. Schuman P.D. US Patent 5690863, November 25, 1997.
10. Mah S., Choi J., Lee H., Choi S. // Fibers and Polymers. 2000. V. 1. P. 1.
11. Chen Y., Zhang G., Zhang H. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. P. 269.
12. Casagrande C., Fabre P., Raphael E., Veyssie M. // Europhys. Lett. 1989. V. 9. P. 251.
13. Dendukuri D., Hatton T.A., Doyle P.S. // Langmuir 2007. V. 23. P. 4669.
14. Elements A.A.W., Lei S., De Feyer S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 7298.
15. Cadeddu A., Ciesielski A., El Malah T., Hecht S., Samori P. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 10578.
16. Ким И.П., Шестаков А.Ф. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 44. С. 516.
17. Ким И.П., Перепелицина Е.О., Шестаков А.Ф., Шульга Ю.М., Куница А.А. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 6. С. 511.
18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
19. Stevens W.J., Bash H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 12. P. 6026.
20. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
21. Шестаков А.Ф., Ким И.П. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 44. С. 555.
22. Ким И.П., Колесникова А.М. // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. С. 1782.
23. Ким И.П. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. С. 399.
24. Ким И.П., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. С. 406.

25. *Zhang Y, Lam Y.M.* // *J. Colloid and Interface Sci.* 2005. V. 285. P. 80.
26. *Chou S.-H., Tsao H.-K., Sheng Y.-J.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. P. 034904.
27. *Liang C.Y., Krimm S.* // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 25. P. 563.
28. *Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K.* // *Radiation Physics and Chemistry.* 2000. V. 59. P. 317.
29. *Smith A.L.* *Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-Solving.* Chichester, UK: John Wiley & Sons, 1979.

PREPARATION AND PROPERTIES OF PROPYLENE OXIDE FLUOROTELOMERS

I. P. Kim^a, * A. F. Shestakov^a, Yu. M. Shulga^a, V. Yu. Gak^a, S. R. Allayarov^a

^a*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia*

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

Telomeres are formed under the action of gamma rays from a ⁶⁰Co source at room temperature in solutions of tetrafluoroethylene in propylene oxide with concentrations of 0.08–4.2 mol/L; telomer chain length depends on the monomer content in the solution. Monomer consumption during irradiation was controlled calorimetrically and gravimetrically; its complete conversion is observed at irradiation doses of 10–15 kGy. Molecular-mass characteristics of radiolysis products were determined by thermogravimetry. The telomeres with chain length less than 6 form true solutions. At the degree of monomer polymerization 6–15 colloidal solutions are formed, at more than 15 – dense gels. In the structure of propylene oxide fluorotelomer, the end functional epoxy group is retained. The morphology of the coating layers was investigated by atomic force microscopy.

Keywords: radiation telomerization, tetrafluoroethylene, propylene oxide, fluorotelomer, hydrophobicity, quantum chemical modeling, AFM, IR spectrometry