

УДК 541.15

Радиационная теломеризация тетрафторэтилена в четыреххлористом углероде и исследование продуктов радиоллиза полученных теломеров

Шульга Юрий Макарович yshulga@yandex.ru

Кичигина Галина Анатольевна kga@icp.ac.ru

Куш Павел Прокофьевич kpp@icp.ac.ru

Кирюхин Дмитрий Павлович kir@icp.ac.ru

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

Аннотация. Методом радиационной теломеризации были получены теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) в четыреххлористом углероде (CCl_4). Установлено, что ИК спектры полученных теломеров отличаются от ИК спектра политетрафторэтилена в основном присутствием полосы поглощения (ПП) при 850 см^{-1} , которую можно связать с $-\text{CCl}_3$ концевыми группами, поскольку ее интенсивность растет с уменьшением концентрации ТФЭ в CCl_4 . Полученные теломеры далее подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co как на воздухе, так и в вакууме. Подробный анализ ИК спектров облученных образцов показал, что в вакууме происходит трансформация или отрыв концевых CCl_3 -групп. При облучении теломеров на воздухе, помимо этого наблюдается образование карбоксильных ($-\text{COOH}$) групп. Изучение зависимости интенсивности отмеченных ПП от дозы позволило сделать заключение, что удаление или трансформация концевых $-\text{CCl}_3$ групп и образование $-\text{COOH}$ групп — это независимые процессы.

Ключевые слова: теломеры тетрафторэтилена, радиоллиз, ИК-спектроскопия, свойства наноматериалов

Radiation Telomerization of Tetrafluoroethylene in Carbon Tetrachloride and Study of Radiolysis Products of the Obtained Telomers

Shulga Yuri Makarovich yshulga@yandex.ru

Kichigina Galina Anatolyevna kga@icp.ac.ru

Kushch Pavel Prokofievich kpp@icp.ac.ru

Kiryukhin Dmitry Pavlovich kir@icp.ac.ru

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia

Abstract. Tetrafluoroethylene (TFE) telomers in carbon tetrachloride (CCl_4) were obtained by radiation telomerization. It was found that the IR spectra of the obtained telomers differ from the IR spectrum of polytetrafluoroethylene mainly by the presence of an absorption band (AB) at 850 cm^{-1} , which can be associated with $-\text{CCl}_3$ terminal groups, since its intensity increases with decreasing TFE concentration in CCl_4 . The obtained telomers were

then irradiated with ^{60}Co γ -rays both in air and in vacuum. A detailed analysis of the IR spectra of the irradiated samples showed that transformation or detachment of the terminal $-\text{CCl}_3$ groups occurs in vacuum. When telomers are irradiated in air, formation of carboxyl ($-\text{COOH}$) groups is also observed. A study of the dependence of the intensity of the observed ABs on the dose allowed us to conclude that the removal or transformation of the terminal $-\text{CCl}_3$ groups and the formation of $-\text{COOH}$ groups are independent processes.

Keywords: tetrafluoroethylene telomers, radiolysis, IR spectroscopy, properties of nano-materials

Введение. Теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) $\text{R}_1(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{R}_2$ (R_1 и R_2 — фрагменты молекул растворителя, n — длина цепи) были получены ранее методом радиационно-инициированной теломеризации, в том числе, с использованием CCl_4 [1–3]. Теломеры, которые были получены с использованием CCl_4 , интересны с точки зрения анализа их состава и его изменения в результате воздействия различных факторов (ионизирующее излучение, температура и др.), поскольку нет сомнения в составе концевых групп R_1 и R_2 . Кажется очевидным, что фрагментами могут быть только CCl_3 и Cl , а варианты строения теломеров ограничиваются тремя структурами: $\text{CCl}_3(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{Cl}$, $\text{CCl}_3(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{CCl}_3$ и $\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_4)_n\text{Cl}$. Регулировать длину цепи (n) можно путем изменения концентрации ТФЭ в исходном растворе. Очевидно, что при больших значениях n свойства теломеров становятся подобными свойствам широко используемого полимера — политетрафторэтилена (ПТФЭ). Основной задачей, которая ставится при получении и изучении теломеров, является получение материалов, которые обладают новыми возможностями при сохранении уникальных свойств ПТФЭ.

Также давно известно, что обработка ПТФЭ ионизирующим излучением, проводимая в присутствии кислорода, приводит к образованию концевых групп $-\text{COF}$, которые при воздействии водяного пара гидролизуются с образованием концевых групп $-\text{COOH}$ [4]. Образование новых концевых групп означает либо разрыв цепи, либо трансформацию концевых групп. Интересно также знать, что при этом будет происходить с концевыми группами R_1 и R_2 .

В настоящей работе были получены теломеры ТФЭ в CCl_4 при различных концентрациях ТФЭ в исходном растворе. Полученные теломеры были подвергнуты гамма-облучению на воздухе и в вакууме дозами от 18 до 1020 кГр.

Материалы и методы. Для синтеза теломеров использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ) производства ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината» и четыреххлористый углерод (CCl_4). Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~ 5 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. Систему перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co на установке «Гамматок-100», мощность дозы облучения 1.5 Гр/с, суммарная доза облучения при получении те-

ломеров во всех случаях составляла 20 кГр. Исходные концентрации ТФЭ в растворе CCl_4 (C_i) составляли 1,82; 4,3; 6,5; 17,8 и 20,6 мас.%. Полученные после удаления растворителя из реакционной смеси порошки были маркированы соответственно, как TP2, TP4, TP6, TP18 и TP21. Облучение сухих теломеров TP2, TP4 и TP6 проводили как на воздухе, так и в вакууме (10^{-4} Па) на той же установке суммарной дозой 1020 кГр.

ИК спектры регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на ИК — Фурье-спектрометре “PerkinElmer Spectrum Two” с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, а представлены ИК спектры исследуемых теломеров до облучения. Наиболее интенсивными в спектрах изучаемых теломеров являются ПП валентных колебаний C–F (1201 и 1146 см^{-1}). Полосы в низкочастотной области спектра (638 , 554 и 501 см^{-1}) обусловлены веерными, деформационными и маятниковыми (wagging, deformation, and rocking) колебаниями CF_2 -групп [5–9]. Присутствие в спектрах теломеров ПП при $\sim 850\text{ см}^{-1}$ связано с концевой группой CCl_3 [10]. Как видно на рис. 1 концентрация этих концевых групп падает с ростом номера теломера, или с ростом исходной концентрации ТФЭ в растворе CCl_4 , или с ростом длины цепочки $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$, как это следует из предыдущих исследований теломеров [1, 3, 11]. В нашей работе [12] при исследовании ИК-спектров теломеров ТФЭ, полученных в пентафторхлорбензоле, мы установили, что колебания хлорсодержащей концевой группы ($-\text{CF}_2\text{Cl}$) проявляются при 736 см^{-1} и имеют небольшую интенсивность. В спектрах исследуемых образцов имеется несколько ПП (752 , 734 и 717 см^{-1}), интенсивность которых растет с уменьшением длины цепи и которые можно приписать концевым $-\text{CF}_2\text{Cl}$ группам. Нам также представляется интересной малоинтенсивная ПП при 981 см^{-1} , которая отсутствует в спектре ПТФЭ, но присутствует в спектрах исследуемых образцов, а также в спектре полихлортрифторэтилена [5]. Интенсивность этой ПП составляет приблизительно 4,4 % от интенсивности ПП при 850 см^{-1} . Оценку приводили по спектру образца TP2. Согласно [5] эту ПП можно связать валентным колебаниям связей C–Cl в основной цепи.

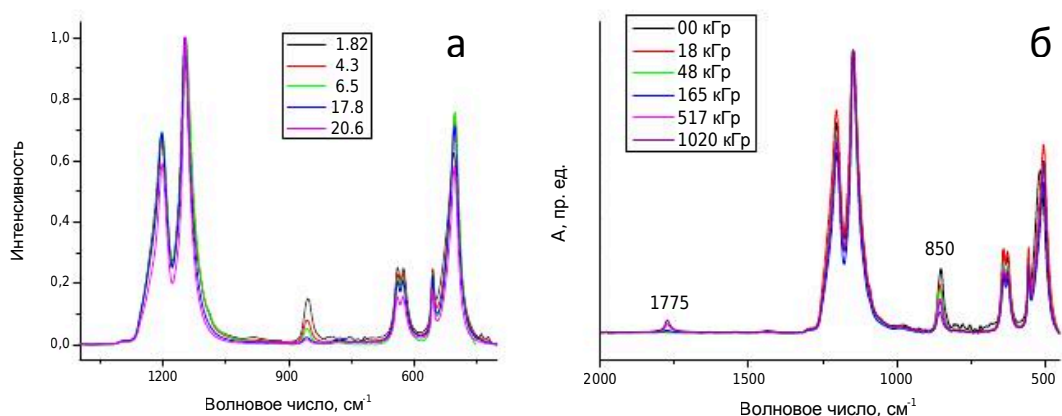


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых теломеров до облучения (а), исходная концентрация ТФЭ (C_i) в масс. % указана на рисунке; ИК-спектры TP2, облученного гамма-квантами (б), доза облучения указана на рисунке

На рис. 1, б представлены спектры ТР2 после обработки гамма-излучением на воздухе. На рисунке видно, что в ходе облучения интенсивность ПП при 850 см^{-1} уменьшается. Одновременно в спектре появляется новая ПП при приблизительно 1775 см^{-1} , интенсивность которой растет с увеличением дозы облучения.

ПП с максимумом при 1775 см^{-1} имеет сложную форму. Авторы работы [13] помещают в эту область спектра валентные колебания двойных связей следующих фрагментов: $-\text{CF}=\text{C}<$ (1671), $-\text{CF}=\text{CF}-$ (1717), $-\text{CF}=\text{CF}-$ (1730), $\text{COOH}_{\text{free}}$ (1776), $-\text{CF}=\text{CF}_2$ (1785), COOH_{ass} (1808) и COF (1884). В скобках приведены положения максимумов соответствующих пиков в см^{-1} . Анализ формы ПП при 1775 см^{-1} из полученных нами ИК спектров (рис. 2) показывает (с учетом отнесения из работы [13]), что при высоких дозах облучения основной вклад в интенсивность (пик с максимумом при 1776 см^{-1}) обусловлен COOH группами, которые связаны водородными связями. При низких дозах облучения заметен также пик при 1808 см^{-1} от свободных COOH групп (что естественно). В ИК спектре исходного образца максимум слабо выраженного поглощения в рассматриваемом диапазоне находится при 1785 см^{-1} , что характерно для концевых $\text{CF}=\text{CF}_2$ групп. Из-за большой ширины полосы поглощения (1775 см^{-1}) в спектре на рис. 2 нельзя также отрицать присутствия этих концевых групп и в облученных образцах.

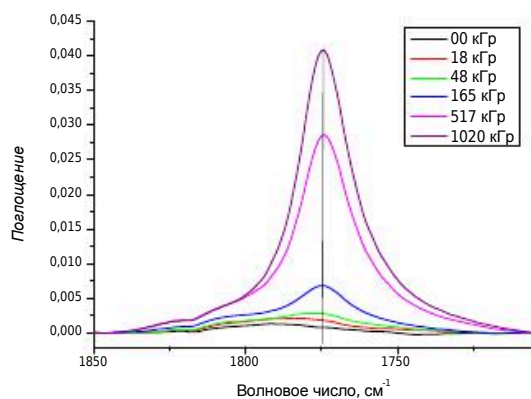


Рис. 2. Фрагмент ИК спектров облученного на воздухе ТР2

На рис. 3 сравниваются зависимости от дозы облучения интенсивности пиков при 850 и 1775 см^{-1} . Видно, что интенсивность пика при 850 см^{-1} резко падает уже при небольших дозах облучения, тогда как интенсивность пика при 1775 см^{-1} растет практически линейно с увеличением дозы облучения. Можно предположить, что удаление или трансформация концевых $-\text{CCl}_3$ групп и образование $-\text{COOH}$ групп — это независимые процессы.

При облучении теломеров в вакууме в ИК-спектрах не регистрируется ПП при 1775 см^{-1} , что подтверждает вывод об образовании карбоксильных COOH -групп только в присутствии кислорода и паров воды. На рис. 4 видно, что интенсивность пика при 850 см^{-1} при облучении в вакууме падает мед-

леннее, чем при облучении на воздухе. Значит, кислород или вода участвуют в этом процессе. Совершенно неожиданно, оказалось, что наиболее устойчивым в смысле сохранности концевой группы $-\text{CCl}_3$ оказался образец ТР2.

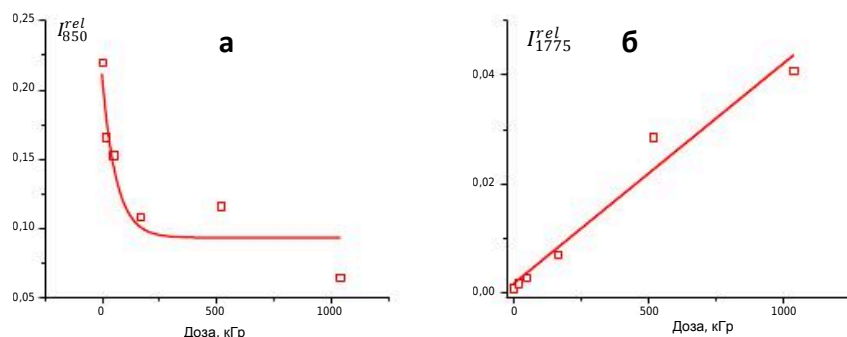


Рис. 3. Зависимости I_{850}^{rel} (а) и I_{1775}^{rel} (б) от дозы облучения для ТР2

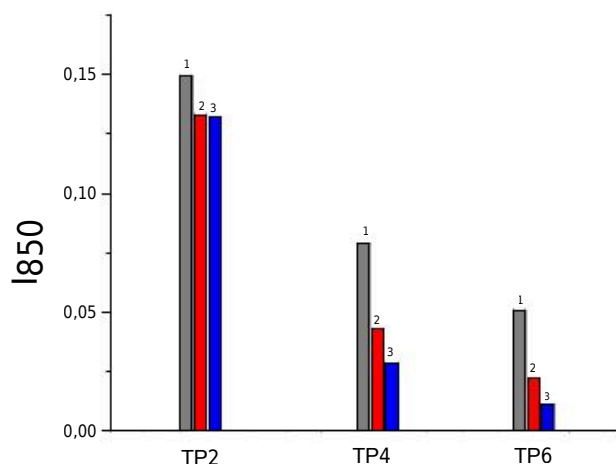


Рис. 4. Интенсивности ПП при 850 см^{-1} для исследованных образцов до облучения (1) и после облучения в вакууме (2) и на воздухе (3)

Заключение. Изучение ИК-спектров радиационно-синтезированных теломеров ТФЭ в CCl_4 , полученных при различных концентрациях мономера, и сравнение их со спектрами ПТФЭ показало, что одной из концевых групп теломеров является CCl_3 . Относительная интенсивность ПП 850 см^{-1} увеличивается с уменьшением исходной концентрации ТФЭ, а соответственно и длины цепи теломера. Последующее гамма-облучение порошков теломеров в вакууме приводит к изменению структуры теломеров, в частности, отрыву концевых групп CCl_3 . При облучении же теломеров на воздухе, происходят два независимых процесса: наряду с отрывом CCl_3 - групп, наблюдается образование карбоксильных концевых групп $-\text{COOH}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской Федерации (государственные регистрационные номера: 124013000722-8 и 124013000757-0).

Список источников

- [1] Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Бузник В.М. *Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Фторполимерные материалы (гл. 4)*. Томск, Изд-во НТЛ, 2017, 600 с.
- [2] Kichigina G.A., Kushch P.P., Kolesnikova A.M., Kiryukhin D.P. The specifics of radiation telomerization of tetrafluoroethylene in chlorinated solvents and telomer properties. *High Energy Chemistry*, 2011, vol. 45, no. 5, pp. 397–402. <https://doi.org/10.1134/S0018143911050067>
- [3] Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М. Теломеры тетрафторэтилена: радиационно-химический синтез, свойства и перспективы использования. *Высокомолек. соед. Серия А*, 2013, т. 55, № 11, с. 1321–1329. <https://doi.org/10.7868/S0507547513110019>
- [4] Fisher W.K., Corelli J.C. Effect of ionizing radiation on the chemical composition, crystalline content and structure, and flow properties of polytetrafluoroethylene. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1981, vol. 19, no. 10, pp. 2465–2493. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.170191010>
- [5] Liang C. Y., Krimm S. Infrared Spectra of High Polymers. III. Polytetrafluoroethylene and Polychlorotrifluoroethylene. *J. Chem. Phys.*, 1956, vol. 25, no. 3, pp. 563–571. <https://doi.org/10.1063/1.1742964>
- [6] Norton M.G., Jiang W., Dickinson J.T., Hipps K.W. Pulsed laser ablation and deposition of fluorocarbon polymers. *Appl. Surf. Sci.*, 1996, vol. 96–98, pp. 617–620. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00555-2](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00555-2)
- [7] Chandra V., Manoharan S.S. Polytetrafluoroethylene (Teflon) films deposited by pulsed electron deposition technique for use in spintronics devices. *Synth. React. Inorg. Met. Nano Metal Chem.*, 2008, vol. 38, pp. 288–291. <https://doi.org/10.1080/15533170802023478>
- [8] Henda R., Wilson G., Gray-Munro J., Alshekhli O., McDonald A.M. Preparation of polytetrafluoroethylene by pulsed electron ablation: deposition and wettability aspects. *Thin Solid Films*, 2012, vol. 520, pp. 1885–1889. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.09.035>
- [9] Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Gorbenko O.M., Bouzник V.M. Low-Molecular Fluoropolymers: Structure and Thermal Properties. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2023, vol. 17, pp. 1330–1345. <https://doi.org/10.1134/S1990793123060039>
- [10] Shulga Yu.M., Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P. Comparative Infrared Spectroscopy Study of Tetrafluoroethylene Telomers Exposed to Gamma Radiation in Air and in a Vacuum. *High Energy Chemistry*, 2025, vol. 59, no. 4, pp. 371–375. <https://doi.org/10.1134/S0018143925700195>
- [11] Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Василец В.Н., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. Влияние концентрации тетрафторэтилена на теплофизические характеристики и структуру продуктов его радиационной теломеризации в карбогале. *Химия высоких энергий*, 2022, т. 56, № 3, с. 208–213. <https://doi.org/10.31857/S002311932203007X>
- [12] Kichigina G.A., Kushch P.P., Shulga Y.M., Kabachkov E.N., Kiryukhin D.P. Radiation-Chemical Synthesis of Tetrafluoroethylene Telomers in Fluorinated Benzenes and the Effect of Gamma Radiation on Their Molecular Structure. *High Energy Chemistry*, 2024, vol. 58, no. 5, pp. 549–555. <https://doi.org/10.1134/S0018143924700449>
- [13] Pugmire D.L., Wetteland C.J., Duncan W.S., Lakis R.E., Schwartz D.S. Cross-linking of polytetrafluoroethylene during room-temperature irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, vol. 94, no. 9, pp. 1533–1541. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.024>