

УДК 541(64+15)

К ВОПРОСУ О РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С КОНЦЕВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2024 г. Г. А. Кичигина^{1,*}, П. П. Куш¹, Д. П. Кирюхин¹, Ю. М. Шульга¹

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, 142432, Черногловка, Россия

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

Поступила в редакцию 27.02.2024 г.

После доработки 01.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

DOI: 10.31857/S0023119324040151 EDN: TPDBJF

Исследования свойств и перспектив использования политетрафторэтилена (ПТФЭ), его модифицированных форм, новых композиционных материалов и сополимеров на его основе, обладающих уникальными свойствами, продолжают [1–6]. Определенный интерес представляют теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) – олигомеры с концевыми группами, состоящими из фрагментов молекул растворителей, в которых проводился синтез. Растворы теломеров, радиационно-синтезированных в ряде растворителей [7, 8], позволяют применять традиционные жидкофазные технологии при создании гидрофобных покрытий, преодолевая один из недостатков ПТФЭ, связанный с его нерастворимостью. Очевидно, что морфология, молекулярная структура и свойства теломеров будут отличаться от высокомолекулярного ПТФЭ. Радиационная стойкость фторполимеров изучается, но в литературе мы не обнаружили исследований, посвященных влиянию гамма-излучения на структуру фтортеломеров.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования влияния гамма-излучения на молекулярную структуру теломеров ТФЭ с гидроксильными концевыми группами и проведен сравнительный анализ с промышленным ПТФЭ. В качестве метода для оценки радиационной стойкости мы использовали ИК-спектроскопию. Ранее нами было установлено [9], что облучение в воздушной среде гидрофобных покрытий стеклоткани, полученных из растворов ряда теломеров ТФЭ, приводит к изменениям их молекулярной структуры и появлению в ИК-спектре новой полосы при ~ 1780 см^{-1} . Происхождение этой полосы можно связывать с образованием $-\text{COOH}$ или $-\text{CF}=\text{CF}_2$ групп [10]. Но поскольку при облучении ПТФЭ в вакууме эта по-

лоса не появлялась, то мы склонны считать, что она обусловлена формированием карбоксильной группы.

В данной работе за меру радиационной стойкости теломеров мы приняли относительную интенсивность этой полосы, а именно: чем больше интенсивность этой полосы, тем меньше радиационная стойкость исследуемого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для радиационного синтеза теломеров ТФЭ использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ) и трифтортрихлорэтан ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, фреон113) производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината”, а также этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Синтез теломеров ТФЭ проводился по стандартной методике, подробно описанной в работе [8].

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $450\text{--}4000$ см^{-1} на ИК-Фурье-спектрометре PerkinElmerSpectrumTwo с приставкой НПВО. Для регистрации ИК-спектров использовали порошки сухих теломеров, полученные после удаления растворителя. Облучение образцов сухих теломеров γ -лучами ^{60}Co проводили на воздухе на УНУ “Гамматок-100”, мощность облучения 3.2 Гр/с, суммарная доза облучения 600 кГр.

На рис. 1а представлен фрагмент ИК-спектра ПТФЭ до и после облучения. Видно, что в результате облучения в ИК-спектре ПТФЭ появилась новая полоса поглощения при 1778 см^{-1} . Отношение интенсивности пика при 1778 см^{-1} к интенсивности пика при 1146 см^{-1} ($r_\gamma = I_{1778}/I_{1146}$) для облученного образца оказалось равным 0.0129 .

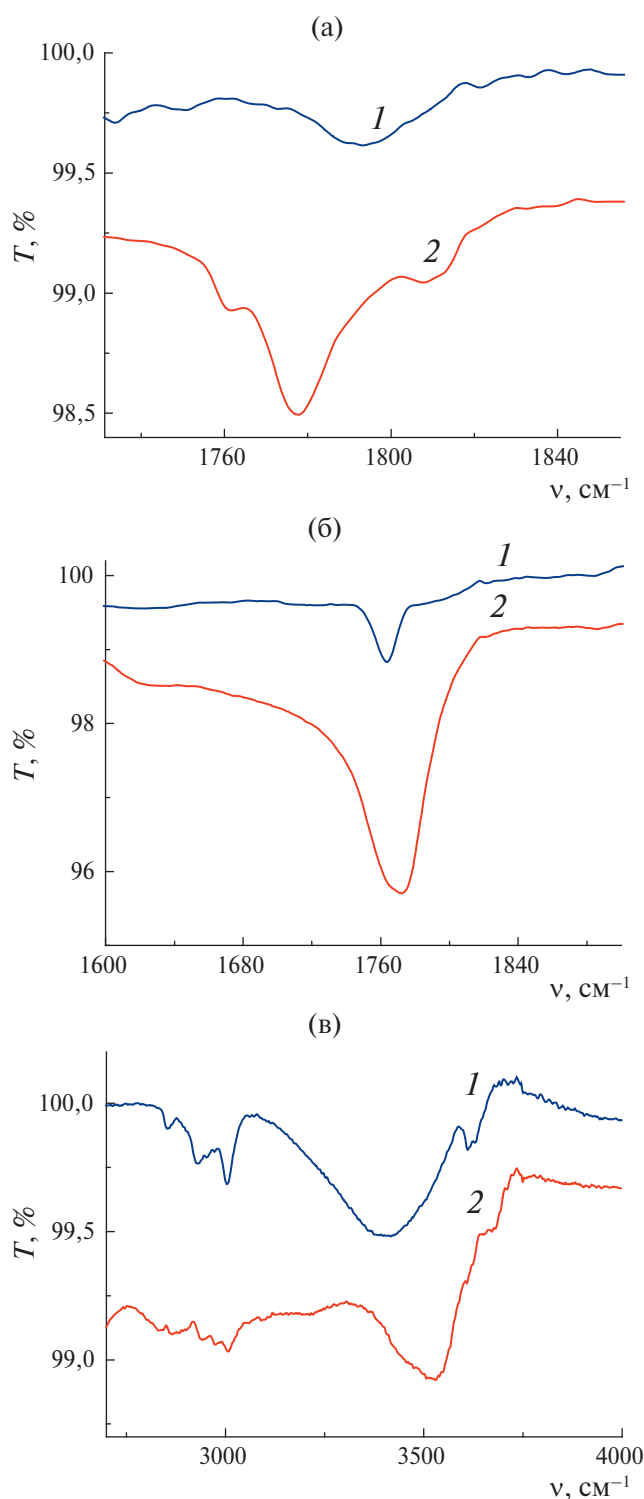


Рис. 1. Фрагменты ИК спектров ПТФЭ (а) и теломеров ТФЭ/фреон + этанол (б, в) до (кривые 1) и после облучения (кривые 2).

Для облученных образцов теломеров максимум новой полосы поглощения (ПП) сдвигается к значению 1773 см^{-1} (рис. 1б). Отметим, что при этом положение полосы 1146 см^{-1} практически не изменилось. Мы связываем это обстоятельство с влия-

нием длины цепи теломера на положение этой полосы. Значения $r_\gamma = I_{1773}/I_{1146}$ для изученных образцов теломеров составляет 0.0212. Очевидно, что устойчивость теломеров к радиационному облучению (по значению параметра r_γ) приблизительно в 2 раза меньше устойчивости ПТФЭ. Помимо этого, наблюдаются изменения, произошедшие под действием облучения в области валентных колебаний связей O–H (рис. 1в). В спектре исходного образца теломера в этой области присутствуют широкая ПП с максимумом приблизительно 3400 см^{-1} и 2 узких пика при 3611 и 3632 см^{-1} . Широкую полосу мы связываем с адсорбированными молекулами воды, а узкие пики обусловлены изолированными OH-связями (концевые группы теломеров). В результате облучения узкие пики становятся более широкими и менее интенсивными, что свидетельствует об отрыве концевых групп. В тоже время мы наблюдаем рост интенсивности поглощения с максимумом при 3535 см^{-1} . Эта ПП характерна для валентных колебаний $\nu(\text{O–H})$ мономерной формы карбоксильной группы. Соответственно, наблюдаемое нами появление новой полосы поглощения при 1773 см^{-1} под действием облучения связано с валентными колебаниями $\nu(\text{C=O})$ образующейся карбоксильной группы.

Таким образом, впервые было исследовано влияние гамма-излучения на молекулярную структуру теломеров ТФЭ с гидроксильными концевыми группами. Установлено, что для теломеров ТФЭ/фреон + этанол, которые деструктируют по механизму, характерному для ПТФЭ, радиационная стойкость в 2 раза меньше таковой для ПТФЭ. В результате радиолитического разложения на воздухе наблюдается отрыв концевых групп теломеров, происходит разрыв теломерной цепи, соответственно, уменьшается их средняя длина цепи и образуются новые концевые группы –COOH, что подтверждает выводы об образовании карбоксильных групп, сделанные ранее в работе [9] по исследованию влияния гамма-излучения на молекулярную структуру и свойства гидрофобных теломерных покрытий стеклоткани.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по госзаданию Российской Федерации (номер гос. Регистрации 124013000722-8, 124013000757-0) с использованием УНУ “Гамма-ток-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. М.: Химия. 1978. 228 с.

2. *Oshima A, Ikede S., Seguch T., Tabata Y.* // Radiat. Phys. Chem.. 1997. V. 49. P. 279.
3. *Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др.* Металлополимерные наноккомпозиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
4. *Игнатъева Л.Н., Бузник В.М.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 3. С. 139.
5. *Хатипов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 5. С.64–72.
6. *Бузник В.М.* Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе (Сер. “Академические чтения”, вып. 61). М.: Изд-во “Нефть и газ” РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2009. 31 с.
7. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Бузник В.М.* Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография “Фторполимерные материалы” (гл. 4). Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
8. *Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Бариннов Д.Я.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 1. С. 38.
9. *Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М.* // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 5. С.378.
10. *Fisher W.K., Corelli J.C.* // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1981. V. 19. P. 2465.

ON THE RADIATION RESISTANCE OF TETRAFLUOROETHYLENE TELOMERS WITH TERMINAL HYDROXYL GROUPS

G. A. Kichigina^{a,*}, P. P. Kushch^a, D. P. Kiryukhin^a, Y. M. Shulga^a

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

^{*}*E-mail: kga@icp.ac.ru*

REFERENCES

1. *Panshin Yu.A., Malkevich S.G., Dunayevskaya C.S.* Fluoroplasts. М.: Khimiya. 1978. 228 p.
2. *Oshima A., Ikede S., Seguch T., Tabata Y.* // Radiat. Phys. Chem. 1997. V. 49. P. 279.
3. *Buznik V.M., Fomin V.M., Alkhimov A.P. et al.* Metal-polymer nanocomposites (preparation, properties, application). Novosibirsk: SO RAS publishing. 2005. 260 p.
4. *Ignatyeva L.N., Buznik V.M.* // Ros. khim. zh. (Zh. Ros. Khim. Obs. named after D.I. Mendeleev). 2008. V. LII. № 3. P. 139.
5. *Khatipov S.A., Konova E.M., Artamonov N.A.* // Ros. khim. zh. (Zh. Ros. Khim. Obs. named after D.I. Mendeleev). 2008. V. LII. № 5. P. 64–72.
6. *Buznik V.M.* Fluoropolymer Materials: Application in Oil and Gas Complex (Ser. “Academic Readings”, Iss. 61). М.: NEFT & GAS Publishing House of the Gubkin Russian State University of Oil and Gas. 2009. 31 p.
7. *Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Buznik V.M.* Low-molecular fluoropolymer materials. Monograph “Fluoropolymer Materials” (Ch. 4). Tomsk: NTL Publishing House, 2017. 600 p.
8. *Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Barinov D.Ya.* // High Energy Chemistry. 2018. V. 52. № 1. P. 38.
9. *Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P., Kabachkov E.N., Shulga Yu.M.* // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. № 5. P. 378.
10. *Fisher W.K., Corelli J.C.* // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1981. V. 19. P. 2465.