

УДК 541.64:547.321

СТРОЕНИЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА¹

© 2008 г. В. М. Бузник*, Л. Н. Игнатьева**, Т. А. Кайдалова**,
И. П. Ким***, Д. П. Кирюхин***, В. Г. Курявый**,
Н. Н. Савченко**, А. Б. Слободюк**

*Институт физико-химических проблем керамических материалов
Российской академии наук
119361 Москва, ул. Озерная, 48

**Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
690022 Владивосток, пр. 100-летия Владивостоку, 159

***Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 20.08.2007 г.
Принята в печать 13.02.2008 г.

Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии исследовано молекулярное и морфологическое строение фторполимерного продукта, полученного осаждением на подложку раствора теломеров тетрафторэтилена в ацетоне. Основной элемент, формирующий образец, имеет молекулярное строение, близкое к строению ПТФЭ, но составлен из более коротких цепей с концевыми группами $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2$. Супрамолекулярное строение образца отличается от ПТФЭ характером разупорядоченности и более низкой степенью кристалличности. Покрытие из раствора теломеров тетрафторэтилена носит островной характер с сильным перекрыванием областей.

ВВЕДЕНИЕ

ПТФЭ обладает рядом свойств, определяющих его широкое практическое применение [1, 2]. Однако современные технологии диктуют необходимость получения новых форм фторполимеров, свободных от таких недостатков базового полимера, как трудности при переработке, слабая адгезия, нерастворимость, сложность нанесения тонких покрытий на поверхности. Эти недостатки отчасти связаны с высокой молекулярной массой ПТФЭ, поэтому определенное внимание уделяется получению низкомолекулярных фторсодержащих полимеров. Один из возможных способов получения низкомолекулярного ПТФЭ – использование растворов теломеров тетрафторэтилена (**ТФЭ**) в ацетоне, синтез которых осу-

ществляется с помощью радиационно-химического инициирования [3]. В работах [3, 4] обнаружено, что в составе растворов имеются разнообразные фторсодержащие молекулы, возникающие вследствие полимеризации ТФЭ и рекомбинации радикалов, индуцированных γ -излучением ^{60}Co . При испарении ацетона из раствора образуется порошкообразный остаток фторполимерной природы.

Многочисленные исследования [5] показали, что строение фторполимеров, следовательно, и их свойства существенно зависят от технологии, термической предыстории и способа получения материала. В свете сказанного представляется необходимым изучение строения фторполимерных материалов и покрытий, полученных с помощью растворов теломеров ТФЭ. Дополнительным стимулом исследований является сложный состав фторсодержащих молекул, образующихся в растворе, что может привести к фторполимерным образованиям с самым разным молекулярным и супрамолекулярным строением.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук в рамках программ Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”, “Поддержка инноваций и разработок 2007”, гранта РФФИ № 06-03-32185а и гранта ДВО РАН № 06-1-П8-008.

E-mail: ignatjeva@ich.dvo.ru (Игнатьева Лидия Николаевна).

В настоящей работе методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового анализа и АСМ исследовано строение продуктов, полученных при высыхании теломерных растворов ТФЭ в ацетоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы теломеров ТФЭ получали по методике [3]. Установлено [3, 4], что в растворах имеются фторуглеродные молекулярные образования, включая структуры, имеющие брутто-формулу: $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$, где R_1 и R_2 – H, CH_3 или CH_2COCH_3 , $COCH_3$, а $n = 5-6$ [3].

ИК-спектры поглощения регистрировали при комнатной температуре на спектрометре "EQUINOX 55S" в области $4000-350\text{ cm}^{-1}$ с ошибкой не более 0.5 cm^{-1} . Образцы в виде капли раствора наносили на подложки из KBr или кремния. Растворы высыхали на воздухе, образуя на подложке тонкую пленку. Ацетон и раствор теломеров в ацетоне находились между двумя окнами из KBr. ИК-спектры поглощения пленок теломера на подложках из KBr и кремния идентичны.

Спектры ЯМР ^{19}F и ЯМР 1H порошка фторсодержащих полимеров записывали на импульсном ЯМР-спектрометре AV-300 на частотах 282 и 300 МГц при комнатной температуре. Химические сдвиги измеряли относительно эталона (жидкого C_6F_6) с ошибкой не более 1 м.д. Исследуемый порошкообразный продукт получали высыпанием при комнатной температуре раствора теломера на поверхности стеклянной пластины и последующим механическим снятием. Этот же образец использовали для рентгенографических измерений.

Исследование порошка фторсодержащего полимера методом рентгенофазового анализа провели на автоматическом дифрактометре "D-8 ADVANCE" в $CuK\alpha$ -излучении. Рентгенограммы обрабатывали с помощью программ EVA и TOPAS-2-1. Значения пиков, характерных для кристаллических фаз ПТФЭ, брали из базы порошковых данных PDF-2.

АСМ-исследования проводили на атомно-силовом микроскопе ЗАО NT-MDT. Изучали покрытие, образовавшееся на поверхности кремниевой пластиинки после высыхания ацетонового раствора теломеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности молекулярного строения ПТФЭ и материалов на его основе достаточно полно изучены методом ИК-спектроскопии [5, 6]. Спектр исследованного образца представлен на рис. 1; там же для сравнения приведен спектр ацетона. Из сопоставления спектров следует, что в составе продукта имеются молекулярные группы, характерные для ПТФЭ, а также другие образования, на наличие которых указывают дополнительные полосы, отсутствующие в ИК-спектре ПТФЭ. Наиболее интенсивными и характеристичными в спектре являются полосы, относящиеся к валентным колебаниям ν_{C-F} групп CF_2 (1211 и 1154 cm^{-1}) и колебанию ν_{C-C} , проявляющемуся в виде перегиба при $\sim 1233\text{ cm}^{-1}$. В низкочастотной области наблюдали полосы при 640 , 625 , 555 и 516 cm^{-1} , соответствующие веерным, деформационным и маятниковым колебаниям групп CF_2 соответственно. Считается [6, 7], что полоса при 640 cm^{-1} связана с наличием в структуре ПТФЭ регулярной спирали, а появление полосы при 625 cm^{-1} свидетельствует о наличии дефектов, обусловленных переходами фторуглеродной макромолекулы от лево- к правовращающимся спиральям. Квантово-химические расчеты [8] показали, что скручивание в спираль цепочки из группировок CF_2 происходит при наличии в цепи более пяти звеньев CF_2 .

Присутствие в ИК-спектре исследуемого продукта полос, характерных для ПТФЭ, указывает на сходство их молекулярных структур, в частности, дает основание полагать, что молекулярная структура фторполимера в определенной степени схожа со структурой спирали из фрагментов CF_2 .

Присутствие в спектре ПТФЭ полосы в области 514 cm^{-1} обычно связывают с наличием кристаллической фазы, а полосы, располагающиеся в области $700-900\text{ cm}^{-1}$, используют для оценки содержания аморфной фазы в полимере [6]. Полоса при 516 cm^{-1} хорошо заметна в ИК-спектре образца, что может отражать присутствие кристаллической фазы. Как видно (рис. 1), в ИК-спектре образца присутствует широкая бесструктурная полоса в области 800 cm^{-1} , которая может быть связана с наличием аморфно-неупорядоченной фазы. Сравнение ее формы с полосами в области $900-700\text{ cm}^{-1}$ в ИК-спектрах других материалов, полученных на основе ПТФЭ [9-11], обна-

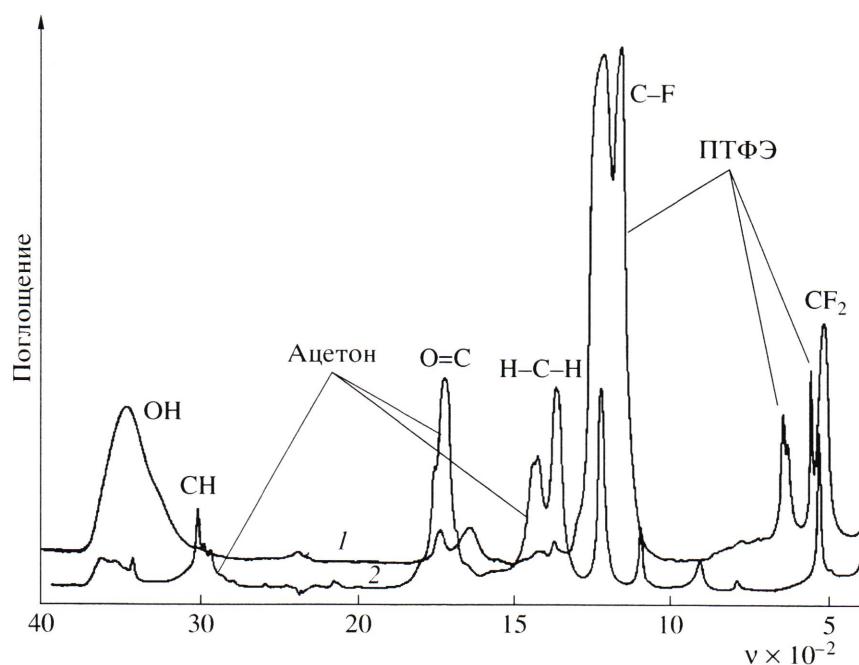


Рис. 1. ИК-спектры поглощения порошка исследуемого теломерного продукта (1) и ацетона (2).

руживает различие между ними как по форме, так и по соотношению интенсивности полос, соответствующих кристаллической (514 см^{-1}) и аморфной ($900\text{--}700\text{ см}^{-1}$) фазам. Для исследуемого продукта соотношение интенсивностей полос составляет 10, для промышленного образца Фторопласт-4 и для образца торговой марки ФОРУМ, полученного из газообразных продуктов термического разложения ПТФЭ, равно 18 [9–11]. Таким образом, полученный результат указывает на большую долю неупорядоченной фазы в исследуемом теломерном образце по сравнению с другими формами ПТФЭ.

Помимо обсуждавшихся полос, в ИК-спектре исследуемого образца просматриваются полосы при 1734 , 1412 и 1367 см^{-1} (рис. 1). На первый взгляд они характерны для сигнала от молекулярных групп ацетона. Однако внимательное сравнение показывает, что полосы смешены, в ИК-спектре ацетона значения частот соответствующих полос составляют 1715 см^{-1} для группы C=O и 1427 , 1364 см^{-1} для группы CH_3 . Выявленное смещение свидетельствует о том, что полосы, скорее всего, не связаны с присутствием остатков растворителя, а относятся к фрагментам молекул ацетона, встроенным в состав более крупных молекул, в частности, как концевые группы, замыкающие фторуглеродные цепочки. Тот факт, что

интенсивность этих полос достаточна для экспериментального наблюдения, указывает на значительное количество концевых групп и может косвенно отображать небольшую длину молекулярных CF_2 -цепочек. Концевыми группами цепей предположительно являются фрагменты $\text{CH}_2=\text{O}-\text{CH}_3$. Полосы при 3468 и 1630 см^{-1} , наблюдаемые в спектре образца при комнатной температуре, относятся к валентным и деформационным колебаниям молекул воды. Они полностью исчезают при прогревании образца при $50\text{--}100^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ^{19}F исследуемого образца, снятый при комнатной температуре, показан на рис. 2. Он представлен несимметричным синглетом, который по форме линии, величине хим. сдвига (42 м.д. , относительно сигнала эталонного гексафторбензола) и второму моменту ($22 \pm 2\text{ Гс}^2$) совпадает с параметрами спектра ЯМР ^{19}F ПТФЭ, для сравнения приведенного на рисунке. Асимметрия синглета связана с анизотропией хим. сдвига ядер фтора в группировках CF_2 . Очевидно, что, судя по данным ЯМР ^{19}F , фторуглеродные образования в исследуемом образце имеют строение, аналогичное строению макромолекул ПТФЭ, а именно, цепочки из группировок CF_2 . Наличие атомов фтора, входящих в другие молекулярные группировки, выразилось бы в появлении дополнительных линий. Так, на рис. 2 приведен спектр порош-

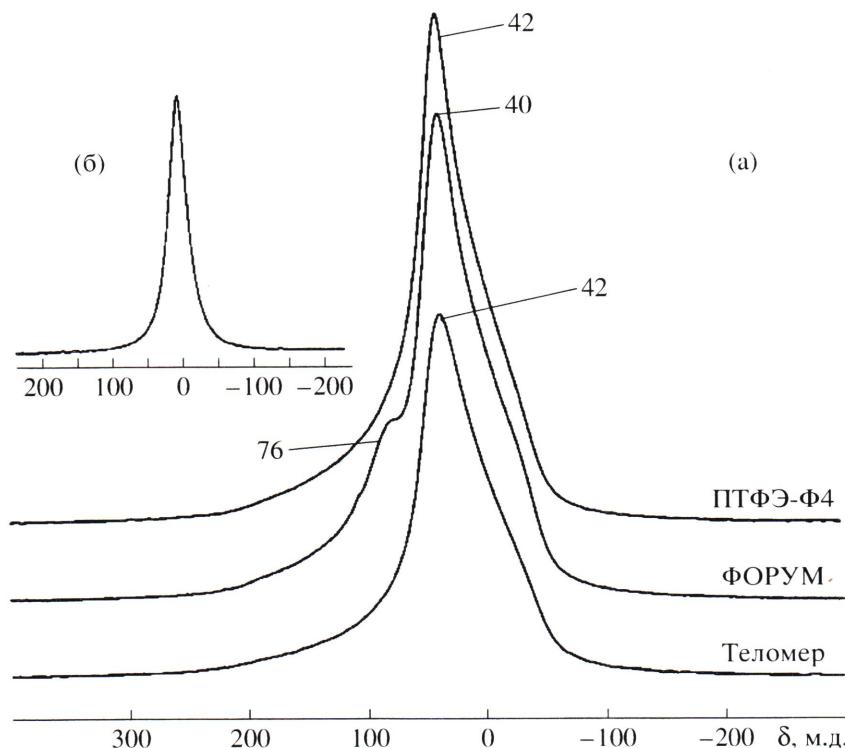


Рис. 2. Спектры ЯМР ¹⁹F образцов ПТФЭ марки Фторопласт-4, ФОРУМ и исследуемого теломерного продукта (а), а также спектр ЯМР ¹H исследуемого теломерного продукта (б).

ка ультрадисперсного ПТФЭ марки ФОРУМ, в котором имеется линия с хим. сдвигом 76 м.д., относящаяся к сигналу атомов фтора концевых группировок CF_3 и $\text{CF}=\text{CF}_2$ в короткоцепочечных макромолекулах [12]. Отсутствие в спектре короткоцепочных молекул исследуемого образца дополнительной линии свидетельствует о том, что концевые группы не содержат атомов фтора, и ими являются фрагменты $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_3$. Сказанное подтверждает наблюдаемый сигнал ЯМР ¹H в исследуемом образце (рис. 2б).

Информацию о характере упорядочения макромолекул исследуемого продукта можно получить из рентгеновских дифрактограмм порошка. Интерпретация рентгенограмм фторполимеров непроста [13, 14]: их вид сильно зависит от технологии и предыстории образцов. Однако на дифрактограммах ПТФЭ во всех случаях наблюдается интенсивный пик для значения $2\theta = 18^\circ$ и диффузное гало в области 30° – 50° . В образцах с высокой степенью кристалличности присутствуют и другие узкие кристаллические пики, отсутствующие в материале с заметным содержанием аморфной фазы. Наличие гало на дифрактограмме ПТФЭ связано с особыми формами разупоря-

дочения макромолекул, отличными по топологии от аморфных и кристаллических фаз в других полимерах [14]. На рентгенограмме порошка (рис. 3) видны отмеченный пик ($2\theta = 18^\circ$) и гало. Другие пики, характерные для кристаллического ПТФЭ (отмечены точками), практически теряются в шумах, что отражает невысокое содержание кристаллической фазы. Следует отметить, что в образце соотношение интенсивностей основного пика и гало существенно меньше, чем в промышленном ПТФЭ и в продукте ФОРУМ, что также свидетельствует в пользу большего топологического разупорядочения в исследуемом образце. В области углов $2\theta = 9^\circ$ и 12° – 26° наблюдаются диффузные пики, по-видимому, обусловленные наличием аморфной фазы с иным нарушением топологического порядка, чем в фазах, связанных с гало в области 30° – 50° .

Представляется интересным исследование морфологического строения фторполимерного продукта, образуемого на поверхности при высыпании теломерного раствора. Такие исследования проведены с помощью атомно-силовой микроскопии: изучали покрытие, образовавшееся на кремниевой пластине. Микрофотографии удобно

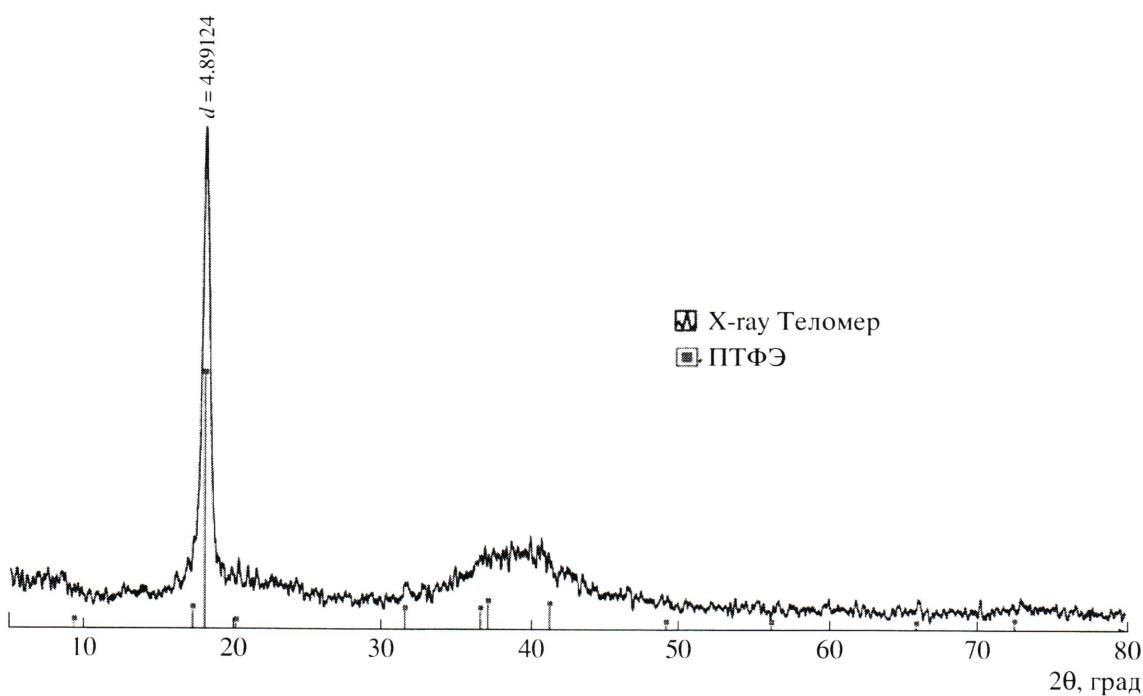


Рис. 3. Дифрактограмма порошкообразного продукта, полученного после высыхания теломерного раствора ТФЭ в ацетоне. Точками обозначены положения кристаллических рефлексов для ПТФЭ, взятые из баз данных PDF-2.

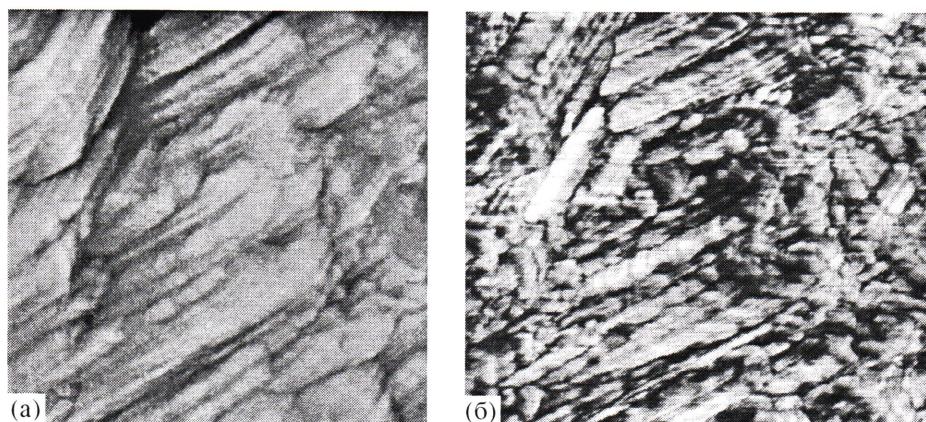


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности Фторопласт-4: а – амплитудное представление, б – фазовое представление. Размер $4.1 \times 4.1 \text{ мкм}$.

анализировать, сопоставляя их с АСМ-образцами, полученными для пластин промышленного ПТФЭ марки Фторопласт-4 (рис. 4). Образец ПТФЭ составлен из стопок пластинок. Ребра пластинок выходят на поверхность в виде упаковок протяженных ламелярных структур, что видно на снимке с фазовым представлением. Ламели упакованы между собой параллельно. То же характерно для кристаллических фторполимеров.

Общая морфологическая картина исследуемого теломерного образца иная (рис. 5). Поверхность покрытия представляется блочными частицами нерегулярной формы и существенно отличающимися по размерам (от 100 до 1500 нм). Такая морфология в большей степени характерна для разупорядоченных (аморфных) фторполимеров.

Покрытие не является сплошным, на что указывает присутствие темных, непокрытых обла-

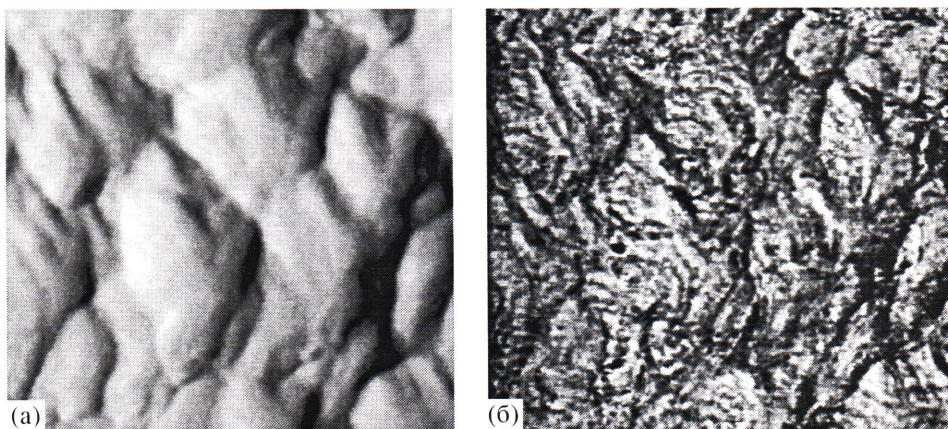


Рис. 5. АСМ-изображения теломерного покрытия на кремниевой пластинке: а – амплитудное представление, б – фазовое представление. Размер 4.1×4.1 мкм.

стей на фотографии в амплитудном представлении (рис. 5а). В то же время на фазовом изображении (рис. 5б) видны элементы ламелярного строения. В некоторых местах на частицах просматривается практически параллельная упаковка ламелей в подобие стопок. Это может быть выход на поверхность ребер стопок пластинок, но, возможно, и единичных, взаимно ориентированных вдоль некоторого одного направления волокнистых структур. Хотя в теломерном покрытии ребра стопок не вытянуты строго вдоль некоторого направления в явном виде, как во Фторопласте-4, можно предположить, что в образце имеются элементы кристаллического упорядочения, характерные для ПТФЭ. Последнее может быть связано с малым размером микрокристаллических областей в исследуемом образце.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИК- и ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового анализа и АСМ проведено исследование молекулярного и морфологического строения фторополимерного продукта, полученного осаждением на подложку раствора теломеров ТФЭ в ацетоне. Основной элемент, формирующий образец, имеет молекулярное строение, близкое к строению ПТФЭ. Он составлен из коротких спиральных цепей из группировок CF_2 , с концевыми группами $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2$. Размер спиралей более пяти звеньев CF_2 . Супрамолекулярное строение образца отличается от ПТФЭ. Система разупорядочена в большей степени: присутствуют фазы двух типов с разным

топологическим разупорядочением. Наблюдаются элементы, которые можно отнести к кристаллически упорядоченной фазе. Покрытие из раствора теломеров ТФЭ не является сплошным, оно носит островной характер с сильным перекрыванием областей. Покрытие отображает общий неупорядоченный характер, но имеет элементы, морфологически схожие с элементами структуры, присущей кристаллическому ПТФЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторпласти. М.: Химия, 1978.
- Фторполимеры / Под ред. И.Л. Кнуянца. М.: Мир, 1975.
- Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Багров И.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 307.
- Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Сахаров С.Г. // Журн. физ. химии (в печати).
- Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатьева Л.И., Цветников А.К., Кудрявый В.Ф., Косарев В.Ф., Губин С.П., Ломовской О.И., Охлопкова А.А., Уваров Н.Ф., Клипков С.В., Шабалин И.И. Металлонаполненные нанокомпозиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
- Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.

7. Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 4. С. 677.
8. Игнатьева Л.Н., Белолипцев А.Ю., Козлова С.Б., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 4. С. 631.
9. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Лившиц А.Н., Салдин В.И., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 1. С. 69.
10. Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 5. С. 821.
11. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Горбенко О.Н., Кайдалова Т.А., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 5. С. 830.
12. Бузник В.М., Габуда С.П., Козлова С.Г., Игнатьева Л.Н. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 1. С. 90.
13. Bouznik V.M., Kirik S.D., Solovyov L.A., Tsvetnikov A.K. // Powder Diffraction. 2004. V. 19. № 2. P. 135.
14. Антипов Е.М., Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М., Бузник В.М. // Тез. докл. 7 Всерос. конф. "Химия фтора". М., 2006. С. 151.

Structure of Fluoropolymer Products Prepared from Solutions of Tetrafluoroethylene Telomers

V. M. Buznik^a, L. N. Ignat'eva^b, T. A. Kaidalova^b, I. P. Kim^c,
D. P. Kiryukhin^c, V. G. Kuryavyi^b, N. N. Savchenko^b, and A. B. Slobodyuk^b

^a Institute of Physicochemical Problems of Ceramic Materials, Russian Academy of Sciences,
Ozernaya ul. 48, Moscow, 119361 Russia

^b Institute of Chemistry, Far East Division, Russian Academy of Sciences,
pr. 100-letiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia

^c Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

Abstract—The molecular and morphological structures of fluoropolymer products obtained by deposition of tetrafluoroethylene telomers from acetone solutions on substrates have been studied by IR and NMR spectroscopy, X-ray powder diffraction, and atomic force microscopy. The molecular structure of the basic element of the sample is similar to that of PTFE, even though this element is composed of shorter chains carrying $\text{CH}_3\text{—C=O—CH}_2$ end groups. The supramolecular structure of the sample differs from that of PTFE by the character of disorder and a lower degree of crystallinity. Coatings obtained from solutions of tetrafluoroethylene telomers are of the island pattern with strongly overlapped regions.