

УДК 547.221: 66.095.26-921

СИНТЕЗ ГОМОПОЛИМЕРА ПЕРФТОРГЕКС-1-ЕНА ПРИ СВЕРХВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В.И. Соколов^{1,2}, С.А. Ахманов^{1,2}, И.О. Горячук¹, Е.В. Полуни³

1 - Институт фотонных технологий РАН, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

2 – Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований РАН, Москва, Россия

3 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Аннотация: Методом сверхвысокого давления (15 – 16 тыс. атм.) синтезирован гомополимер перфторгекс-1-ена $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{CF}_2)_3 - \text{CF}_3$. Полученный гомополимер является частично кристаллическим, обладает нормальной дисперсией и показателем преломления $n = 1.334 - 1.340$ в видимом диапазоне длин волн $\lambda = 440 - 672$ нм. Он растворяется в перфторированных растворителях, способен к пленкообразованию и может быть использован для создания различных полимерных устройств.

Ключевые слова: Перфторированные полимеры, перфторгекс-1-ен, полимеризация при сверхвысоком давлении, показатель преломления.

Введение

Среди перфторированных соединений, содержащих двойные $\text{C}=\text{C}$ связи и потенциально способных к радикальной полимеризации, имеется ряд мономеров, которые при обычных условиях полимеризуются с большим трудом вследствие стерических затруднений. К ним относится перфторстирол [1], перфторизопротил виниловый эфир [2], а также олефины гомологического ряда $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{R}_f$, где $\text{R}_f = (\text{CF}_2)_m - \text{CF}_3$ – алифатический перфторированный радикал, $m = 1, 2, \dots$. Так, гомополимер гексафторпропилена $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_3$ был впервые получен путем радикальной термической полимеризации с использованием сверхвысокого давления $P = 6 - 12$ тыс. атм. при температуре $T = 230 - 290^\circ\text{C}$ [3]. В данной статье сообщается о синтезе при сверхвысоком давлении (15 – 16 тыс. атм.) гомополимера из другого мономера этого ряда: перфторгекс-1-ена $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{CF}_2)_3 - \text{CF}_3$. Приведены данные по структуре и показателю преломления этого полимера в видимой области спектра.

Синтез полиперфторгекс-1-ена при сверхвысоком давлении

Для получения гомополимера перфторгекс-1-ена использовался соответствующий мономер $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{CF}_2)_3 - \text{CF}_3$ (Н1) производства российской компании «ПиМ Инвест». Мономер Н1 представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с температурой кипения $T_{\text{кип}} = 56 - 58$ °С и показателем преломления $n_D = 1.272$. Степень чистоты мономера превышала 88%, причем основной примесью, по данным производителя, являлся перфтор(4-метилпент-2-ен) $\text{CF}_3 - \text{CF} = \text{CF} - \text{C}(\text{CF}_3)_2\text{F}$. Синтез гомополимера Н1 проводился в тефлоновых ампулах диаметром 14 мм и объемом 1 – 2 мл в пресс-формах типа цилиндр-поршень при давлении 15 - 16 тыс. атм. и температуре 180 - 240°С. Время реакции варьировалось от 168 до 336 часов. Перед синтезом мономеры перегонялись в атмосфере аргона с целью удаления растворенного кислорода, который, как известно, является ингибитором реакции радикальной полимеризации.

Предварительные эксперименты по полимеризации перфторгекс-1-ена при сверхвысоком давлении, проведенные без использования каких – либо инициаторов, не привели к образованию полимера. Поэтому в дальнейшем синтез осуществлялся с использованием перфторированного пероксидного инициатора на основе пентафторбензойной кислоты, молярная концентрация которого составляла 1.5 – 2.2%. Схема синтеза представлена на рисунке 1. Полученный после окончания реакции продукт представлял собой вязкий прозрачный или слабо окрашенный гель, содержащий, помимо линейного гомополимера, легколетучие компоненты (например, непрореагировавшие мономеры перфторгекс-1-ена и перфторгекс-2-ена), а также различные побочные продукты реакции (димеры, олигомеры и т.д.). С целью удаления этих веществ гомополимер вакуумировали до постоянного веса при давлении 15 мбар и температуре 100°С. Выход гомополимера в проведенных экспериментах составлял около 30%.

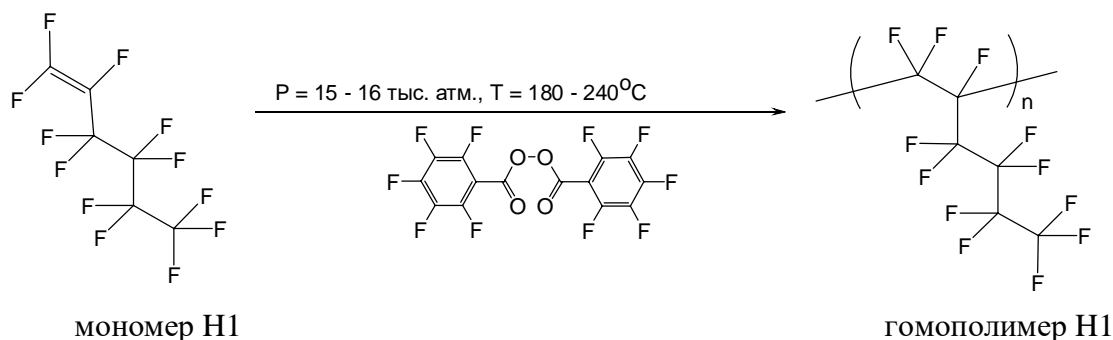


Рисунок 1. Схема синтеза гомополимера перфторгекс-1-ена Н1 путем радикальной полимеризации при сверхвысоком давлении с использованием перфторированного пероксидного инициатора. n – число звеньев в макромолекуле гомополимера.

На рисунке 2 приведены ^{19}F ЯМР спектры мономера Н1 и его гомополимера, растворенного в гексафторбензоле, полученные на приборе «Bruker AM-300» (282.40 МГц).

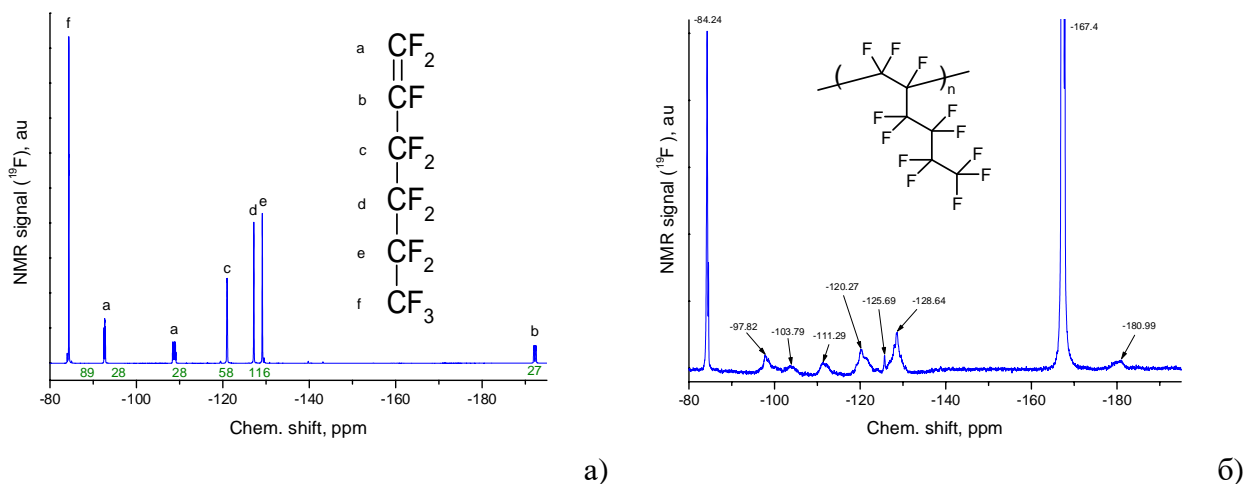


Рисунок 2. ^{19}F ЯМР спектры мономера Н1 (а) и соответствующего гомополимера (б), полученные на приборе «Bruker AM-300» (282.40 МГц). На вставках показана структура мономера и фрагмент структуры его гомополимера.

Отнесение сигналов в ^{19}F ЯМР спектре мономера Н1 к соответствующим группам атомов a, b, c, d, e, f дано на рисунке 2а. Проведем анализ положений ^{19}F ЯМР сигналов и их отнесение с молекулярными группами для гомополимера Н1, см. рисунок 2б. Прежде всего отметим, что сигнал -167.4 м.д. на этом рисунке связан с растворителем (гексафторбензолом), в котором был растворен гомополимер. Уширенный синглет при -84.24 м.д. соответствует трем атомам фтора в трифторметильной группе в боковом заместителе полимерной макромолекулы (этот сигнал также виден на Рис. 2а). В то же время сигнал вблизи -192.2 м.д., обусловленный наличием двойной С=С связи в молекулах мономера (см. сигнал «b» на рисунке 2а), на рисунке 2б отсутствует. Это свидетельствует об отсутствии таких связей в синтезированном гомополимере.

Для оценки молекулярного веса синтезированного гомополимера измерялся средний гидродинамический диаметр его макромолекулярных глобул в перфтороктане ($n_D = 1.255$). Измерения были выполнены методом динамического светорассеяния с использованием анализатора частиц/белков 90Plus_Zeta (Brookhaven Instruments Corp., США) при освещении лазерным пучком с длиной волны 640 нм. На рисунке 3 представлена гистограмма

распределения глобул по размерам. Видно, что средний диаметр глобул составляет $\langle D \rangle = 5.4$ нм. Таким образом, гомополимер Н1, синтезированный путем радикальной полимеризации при сверхвысоком давлении, можно отнести к классу средневысокомолекулярных веществ.

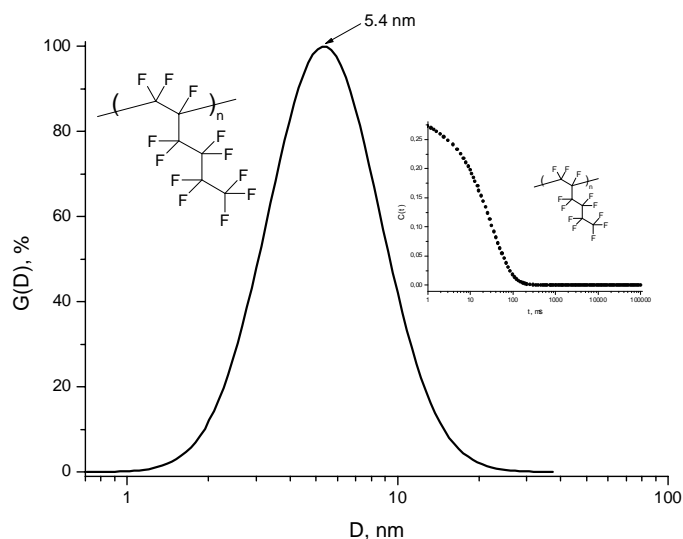


Рисунок 3. Гистограмма распределения макромолекулярных глобул гомополимера Н1 по размерам, измеренная методом динамического светорассеяния в перфтороктане. D - диаметр глобулы. На вставках показан вид автокорреляционной функции $C(t)$, где t - время в мс, а также фрагмент структуры гомополимера.

Исследование структуры гомополимера методом широкоугольного рентгеновского рассеяния

Синтез перфторированных гомо- и сополимеров при сверхвысоком давлении происходит по радикальному механизму [4, 5], при этом могут образовываться как аморфные, так и частично кристаллические материалы. Структурная диагностика гомополимера Н1 проводилась на широкоугольном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600 (Cu, $\lambda = 1.54184$ Å) в диапазоне углов 2θ от 3 до 90 град с шагом 0.02 град. Дифрактограмма пленки, нанесённой на стеклянную подложку путём высушивания раствора гомополимера Н1 в перфтордекалине, представлена на Рис. 4. Как следует из этого рисунка, в дифрактограмме наблюдаются широкие «гало» вблизи $2\theta \approx 7.5, 16.4, 40.4$ и 76.4 град. Помимо гало, видны также острые пики при $2\theta \approx 10.68, 20.73, 31.71$ и 37.16 град. Такой вид рентгенограммы свидетельствует о частичной кристалличности материала. Отметим, что свеженанесенные пленки гомополимера Н1 являются прозрачными. Однако со временем они

приобретают некоторую матовость, что может быть следствием образования поликристаллитов (ламелей).

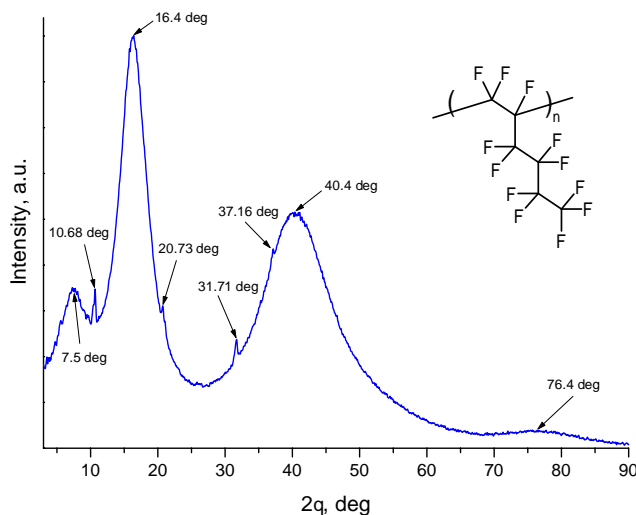


Рисунок 4. Дифрактограмма пленки из гомополимера Н1, полученная на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600. θ - угол падения рентгеновского луча на образец. На вставке показан фрагмент структуры гомополимера.

Следует отметить, что, синтезированный перфторированный гомополимер Н1 хотя и является частично кристаллическим, тем не менее растворяется при комнатной температуре в перфторированных растворителях, таких как перфторгексан, перфтороктан, гексафторбензол, перфторкарбогал, перфтордекалин. Его сополимеры с другими перфторированными мономерами (например, с перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолон), как показали проведенные нами исследования, являются аморфными. Такие сополимеры перфторгекс-1-ена прозрачны в видимом и ближнем ИК диапазонах длин волн и могут быть использованы при создании различных интегрально – оптических устройств, например, оптических волноводов, высокоскоростных волноводных модуляторов и усилителей оптического излучения.

Измерение показателя преломления гомополимера Н1 методом спектроскопической рефрактометрии

Исследование показателя преломления n и дисперсионной зависимости $n(\lambda)$ гомополимера Н1 проводилось методом спектроскопической рефрактометрии [6] в диапазоне длин волн $\lambda = 440 - 672$ нм с использованием специализированного комплекса, созданного на базе многоволнового рефрактометра Atago M1550/D2 (Atago, Япония). Для

этого раствор гомополимера Н1 в перфторкарбогале наносился слоем толщиной » 1 мм на измерительную призму рефрактометра и выдерживался при комнатной температуре до полного испарения растворителя. После этого верхняя поверхность полимерного слоя матировалась для обеспечения равномерной засветки поля зрения рефрактометра. Система монохроматической подсветки образца состояла из широкополосного источника света (галогеновой лампы мощностью 250 Вт), монохроматора М266 (СОЛАР Лазерные Системы, Беларусь) и многожильного волоконно – оптического кабеля. Результаты измерений представлены на рисунке 5.

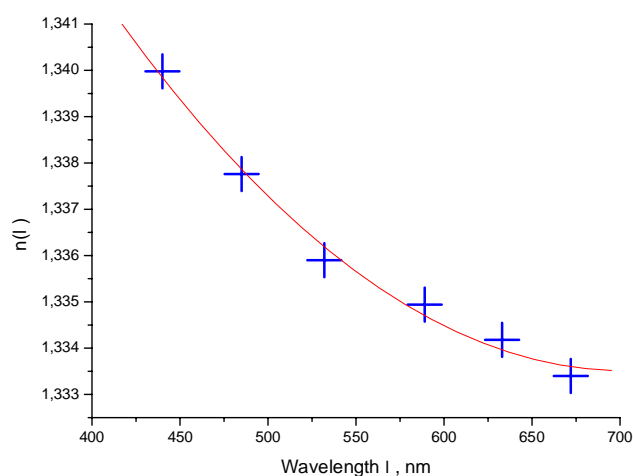


Рисунок 5. Дисперсионная зависимость показателя преломления $n(l)$ гомополимера Н1, измеренная методом спектроскопической рефрактометрии. Крестики – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация полиномом второй степени $n(l) = A + Bl + Cl^2$, где $A = 1.3788$, $B = -1.287 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-1}$, $C = 9.155 \cdot 10^{-8} \text{ нм}^{-2}$.

Как следует из рисунка 5, гомополимер Н1 имеет нормальный ход дисперсии, причем его показатель преломления в диапазоне длин волн $l = 440 - 672$ нм изменяется от $n = 1.340$ до 1.334.

Заключение

Методом сверхвысокого давления синтезирован гомополимер из мономера перфторгекс-1-ена в присутствии перфторированного пероксидного инициатора. Он растворяется в перфторированных растворителях и имеет показатель преломления $n = 1.334 - 1.340$ в видимом диапазоне длин волн $l = 440 - 672$ нм. Полученный гомополимер является частично кристаллическим, однако его сополимеры с другими перфторированными мономерами (например, перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолон), являются аморфными. Такие

сополимеры могут быть использованы при создании различных интегрально – оптических устройств, например, волноводных модуляторов и компактных волноводных усилителей для телекоммуникационного С- диапазона длин волн 1530 – 1565 нм.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. В работе использовалось оборудование Центра коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Литература

1. L. A. Wall, D. W. Brown. High pressure polymerization of perfluorostyrene. *Journal of Fluorine Chemistry*, **1972**, 2, 73-85.
2. Е. В. Полуниин, С. И. Молчанова, Ю. Е. Погодина, В. И. Соколов, И. В. Заварзин, Гомо- и сополимеризация перфторизопропилвинилового эфира при высоком давлении, *Fluorine Notes*. **2017**, 114(5), 5-6.
3. А. А. Жаров, И. А. Гузьева, Кинетика и механизм термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях, *Известия РАН, серия химическая*, **2010**, 59(6), 1199-1205.
4. В. И. Соколов, В. Э. Бойко, И. О. Горячук, С. М. Игумнов, С. И. Молчанова, Ю. Е. Погодина, Е. В. Полуниин, Синтез и исследование оптических свойств сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксида и перфторпропилвинилового эфира, *Известия РАН, серия химическая*, **2017**, 66(7), 1284-1289.
5. В. И. Соколов, И. О. Горячук, И. В. Заварзин, С. И. Молчанова, Ю. Е. Погодина, Е. В. Полуниин, А. А. Ярош, Новые сополимеры перфторированного 2-метил-2-этилдоксида и перфторвинилового эфира, обладающие низким, немонотонно меняющимся показателем преломления, *Известия РАН, серия химическая*, **2019**, 68(3), 569-564.
6. Sokolov V. I., Savelyev A. G., Bouznic V. M., Igumnov S. M., Khaydukov E. V., Molchanova S. I., Tuytuynov A. A., Akhmanov A. S., Panchenko V. Ya., Refractive index and dispersion of highly-fluorinated acrylic monomers in the 1.5 μm telecom wavelength region measured with a spectroscopic Abbe refractometer, *Measurement Science and Technology*, **2014**, 25(7), 077001.