

УДК 547.221

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПЕРФТОР-2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛА И ПЕРФТОРГЕКС-1-ЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ СВЕРХВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В.И. Соколов^{1,2}, И.О. Горячук¹, С.И. Молчанова¹, Е.В. Полунин³

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 без использования инициаторов синтезированы сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксила и перфторгекс-1-ена с различным молярным содержанием x звеньев перфторгекс-1-ена в макромолекуле. Полученные сополимеры являются аморфными если $x < 35\text{мол}\%$ и частично кристаллическими в противном случае. Аморфные сополимеры обладают высокой оптической прозрачностью в видимой и ближней ИК областях спектра и низким показателем преломления $n=1,29-1,3$ (на длине волны $\lambda = 632,8 \text{ нм}$), при этом n увеличивается с ростом x . Соплимеры растворяются в перфторированных растворителях, способны к пленкообразованию и могут быть использованы для создания различных волноводных элементов интегрально-оптических устройств.

Ключевые слова: Аморфные перфторированные сополимеры, перфторгекс-1-ен, полимеризация при сверхвысоком давлении, показатель преломления, световедущие пленки.

Введение

Аморфные перфторированные полимеры обладают высокой оптической прозрачностью, низким показателем преломления n , малой материальной дисперсией $dn/d\lambda$ в «телекоммуникационных» областях длин волн вблизи $\lambda = 0,85, 1,3, 1,55 \text{ мкм}$ и поэтому перспективны для создания различных волноводных элементов интегрально-оптических

устройств [1-4]. При этом замена атомов водорода на атомы фтора приводит к малому коэффициенту поглощения света в полимере, а аморфность – к малому светорассеянию.

Дополнительно, перфторированные полимеры являются гидрофобными, обладают высокой химической стойкостью и более устойчивы к влиянию окружающей среды (в первую очередь, температуры и влажности), чем их углеводородные аналоги. Ассортимент коммерчески доступных аморфных перфторполимеров в настоящее время весьма ограничен. Такие полимеры, насколько нам известно, коммерчески производят только компания DuPont (перфторполимеры типа TeflonAF), Asachi Glass (перфторполимер Cytop), Solvay (Hyflon AD) и Chromis Technologies (CyclAFlo) [5, 6]. В силу этого синтез новых аморфных перфторированных полимерных материалов, обладающих улучшенным комплексом полезных свойств, является актуальной задачей.

Аморфные перфторполимеры получают, как правило, радикальной гомополимеризацией или сополимеризацией двух или нескольких перфторированных мономеров в растворах или эмульсиях. При этом многие перфторированные мономеры, например, перфторстирол [7], перфторизопропил виниловый эфир [8], а также перфторированные олефины вида $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{R}_f$, где R_f – алифатический перфторированный радикал, с большим трудом вступают в реакцию радикальной полимеризации при нормальных условиях. В силу этого полимеризацию этих мономеров проводят при повышенном давлении (10-20 тыс. атм.) и температуре 100-200°C [7-12].

Перфторированные сополимеры, получаемые путем радикальной полимеризации, могут быть аморфными либо поликристаллическими, при этом степень поликристалличности зависит не только от химической структуры используемых мономеров, но и от молярного соотношения звеньев этих мономеров в макромолекуле сополимера. Например, сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфторпропилвиниловых эфиров являются, как правило, аморфными, если молярная концентрация звеньев эфира в макромолекуле не превышает 30% [13]. С другой стороны, сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфторбутенилвинилового эфира являются аморфными при любом молярном соотношении звеньев из этих мономеров [14]. В настоящей работе сообщается о синтезе методом сверхвысокого давления аморфных сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфторгекс-1-ена с различным молярным содержанием x звеньев перфторгекс-1-ена в макромолекуле. Показано, что данные сополимеры являются аморфными при $x < 35\text{мол}\%$ и частично кристаллическими при $x > 35\text{мол}\%$. Аморфные сополимеры обладают высокой оптической прозрачностью в ближней ИК области спектра и низким показателем преломления $n=1,29-1,30$. Они растворяются в перфторированных

растворителях, способны к пленкообразованию и могут быть использованы для создания волноводных элементов интегрально-оптических устройств.

Синтез перфторированных сополимеров при сверхвысоком давлении

Для получения сополимеров использовались мономеры: перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксол D1 и перфторгекс-1-ен H1 производства российской компании «ПиМ Инвест» (рисунок 1). Данные мономеры представляют собой прозрачные бесцветные жидкости, степень их химической чистоты составляла более 88%. Синтез сополимеров проводился без использования инициаторов в тefлоновых ампулах объемом 1-2 мл в пресс-формах типа цилиндр-поршень при давлении 14-15 тыс. атм. и температуре 150°C. Время реакции варьировалось от 168 до 336 часов. Отметим, что мономер D1 более активен в ходе радикальной полимеризации, чем мономер H1, и может играть роль своеобразного инициатора при получении сополимера начиная с его концентрации около 35мол%.

Перед синтезом мономеры перегонялись в атмосфере аргона с целью очистки диоксида от стабилизатора, а также для удаления влаги и растворенного кислорода, который, как известно, является ингибитором реакции радикальной полимеризации. Полученный после окончания реакции и вскрытия ампулы продукт представлял собой твердое резиноподобное вещество или сильновязкий прозрачный гель, содержащий, помимо линейного сополимера, легколетучие компоненты (например, непрореагировавшие мономеры) и различные побочные продукты реакции (димеры, олигомеры и т.д.). С целью удаления этих веществ сополимеры вакуумировали до постоянного веса при 120°C. Типичный выход полезного продукта составил 40-50 %.

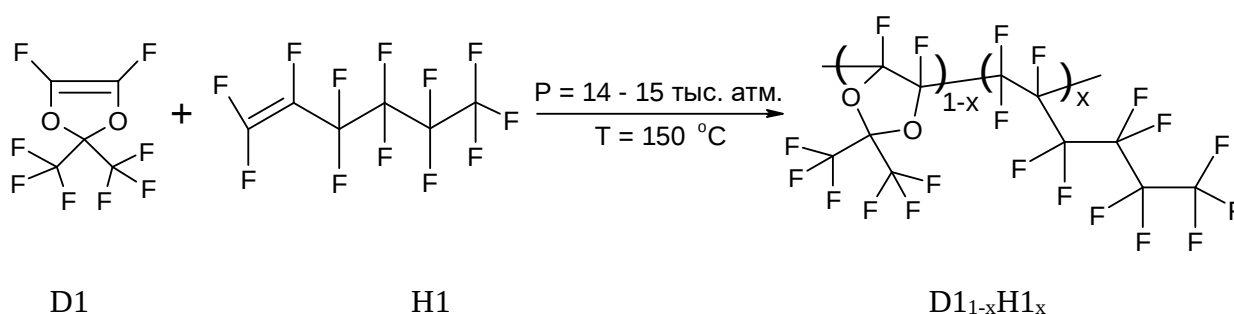


Рисунок 1. Схема синтеза сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксида D1 и перфторгекс-1-ена H1 путем радикальной полимеризации при сверхвысоком давлении без использования инициаторов. x – молярная концентрация звеньев H1 в макромолекуле сополимера $\text{D1}_{1-x}\text{H1}_x$.

Описанным методом были синтезированы сополимеры $D_{1-x}H_1_x$ с различным молярным содержанием звеньев перфторгекс-1-ена в макромолекуле от $x = 5\text{мол}\%$ до $75\text{мол}\%$. Это содержание определяли из ^{19}F ЯМР спектров полученных сополимеров. На рисунках 2а и 2б приведены ЯМР спектры мономеров D1 и H1 соответственно, а на рисунке 2в – спектр сополимера $D_{1-x}H_1_x$ с $x \gg 0,4$. Все спектры были получены на приборе «Bruker AM-300» (282,40 МГц), причем спектры сополимеров $D_{1-x}H_1_x$ измерялись в гексафторбензоле.

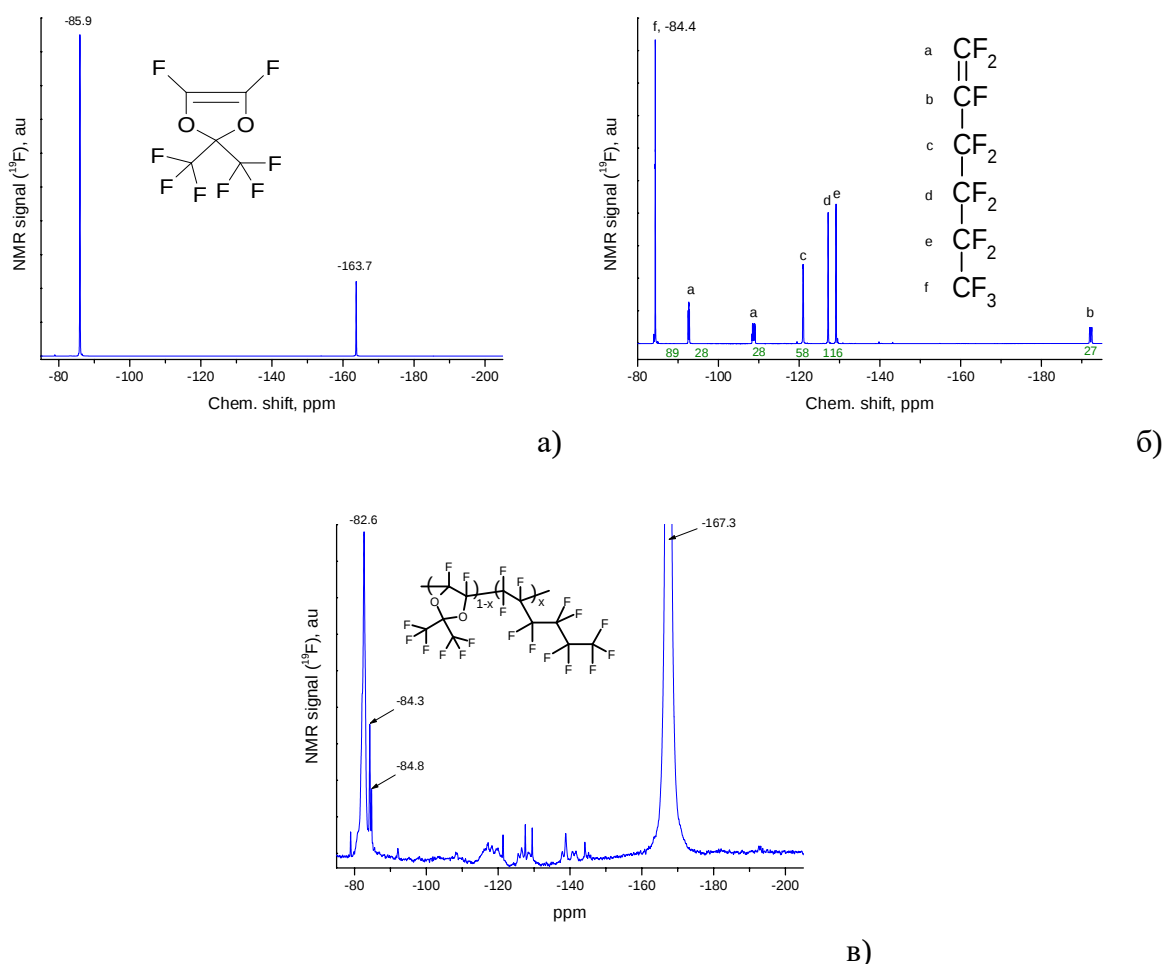


Рисунок 2. ^{19}F ЯМР спектры мономеров D1 (а), H1 (б) и сополимера $D_{1-x}H_1_x$ с $x \gg 0,4$ (в), измеренные на приборе «Bruker AM-300» (282.40 МГц).

Сигнал -85,9 м.д. на рисунке 2а соответствует шести атомам фтора в двух трифторметильных группах, а сигнал -163,7 м.д. – двум отдельным атомам F при двойной C=C связи в мономере D1. Отнесение сигналов а, б, с, d, e, f в мономере H1 и их положение представлено на рисунке 2б.

Проведем анализ положений ^{19}F ЯМР сигналов и их отнесение с молекулярными группами для сополимера D_{1-x}H_x с $x \gg 0,4$, см. рисунок 2в. Прежде всего отметим, что сигнал -167,3 м.д. на этом рисунке связан с растворителем (гексафторбензолом), в котором был растворен сополимер. Уширенный синглет при -82,6 м.д. соответствует шести атомам фтора в метильных группах перфтордиоксолана D1, а сигнал при -84,3 м.д. – концевой трифторметильной группе перфторгекс-1-ена H1 в макромолекуле сополимера. Мультиплеты при -125 (2F), -131 (4F) и -135 м.д. соответствуют CF_2 группам в боковых цепях полимера в разных вариантах сочленения гексеновых и диоксольных фрагментов. В этой же области от -110 до -150 м.д. располагаются уширенные сигналы атомов фтора в основной цепи полимера. Из анализа рисунка 2в можно оценить соотношение звеньев диоксола и гекс-1-ена в сополимере как $\text{D1:H1} \gg 3:2$ ($x \gg 0,4$).

Для оценки молекулярного веса сополимеров D_{1-x}H_x измерялся средний гидродинамический диаметр макромолекулярных глобул в перфтороктане. 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 типичная гистограмма распределения глобул по размерам. Видно, что средний диаметр глобул составляет $\langle D \rangle = 37$ нм. Таким образом, сополимеры D_{1-x}H_x , синтезированные путем радикальной сополимеризации при сверхвысоком давлении без использования инициаторов, можно отнести к классу высокомолекулярных веществ.

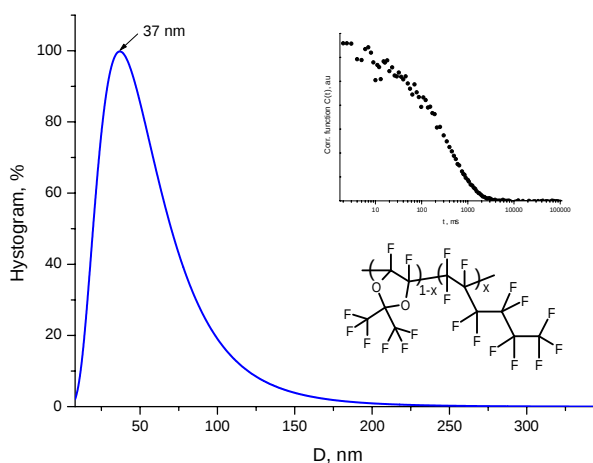


Рисунок 3. Гистограмма распределения макромолекулярных глобул сополимера D_{1-x}H_x с $x = 0.5$ по размерам, измеренная методом динамического светорассеяния в перфтороктане. D – диаметр глобулы. На вставках показан вид автокорреляционной функции $C(t)$, где t – время в мс, а также фрагмент структуры сополимера.

Исследование структуры перфторированных сополимеров методом широкоугольного рентгеновского рассеяния

Синтез сополимеров при сверхвысоком давлении в отсутствие инициатора происходит по радикальному механизму [8-12]. При этом образование упорядоченной структуры, способной привести к появлению поликристаллитов в сополимере, и, соответственно, к увеличению светорассеяния, является маловероятным по следующим причинам. Во-первых, сочленение звеньев перфторгекс-1-ена H1 в полимерной макромолекуле может быть как «голова к голове», так и «голова к хвосту». Во-вторых, звенья D1 и H1 в цепи полимера могут встречаться в различной последовательности. Кроме того, все асимметричные атомы углерода могут иметь либо *R*-, либо *S*-конфигурацию. Эти факторы увеличивают степень неупорядоченности звеньев в макромолекуле и приводят к образованию аморфных материалов.

Структурная диагностика перфторированных сополимеров проводилась на широкоугольном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600 (Cu, $\lambda = 1,54184$ Å) в диапазоне углов от 3 до 100 град. Дифрактограмма пленки из D1_{1-x}H1_x с $x = 0,5$ представлена на рисунке 4а. Как следует из этого рисунка, в дифрактограмме наблюдаются только широкие «галы» вблизи $2\theta \approx 9,0, 14,6, 24,0$ и $37,4$ град, что свидетельствует об аморфности данного материала. Аналогичный вид имели дифрактограммы пленок с $x < 0,35$. Отметим, что пленки с $x < 0,35$ выглядят прозрачными. На рисунке 4б показана дифрактограмма пленки из сополимера D1_{1-x}H1_x с $x = 0,67$. Видно, что помимо гало в дифрактограмме имеется острый пик при $2\theta = 4,2$ град, а также другие пики с меньшей амплитудой. Пленка из данного сополимера не прозрачная (матовая), что приводит к выводу о ее поликристалличности. Пленки, изготовленные из сополимеров D1_{1-x}H1_x с $x > 0,5$ также были матовыми. Из анализа полученных данных можно заключить, что сополимеры D1_{1-x}H1_x являются аморфными если $x < 0,35$ и частично кристаллическими в противном случае.

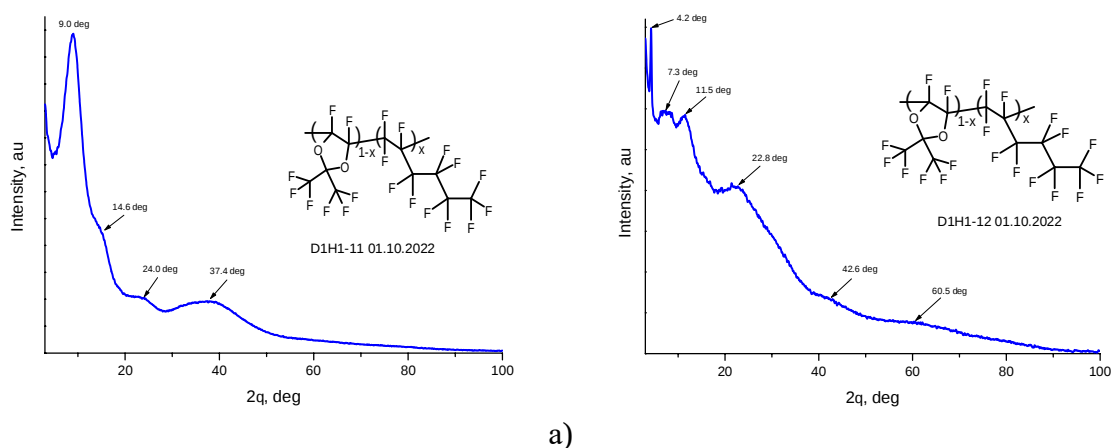


Рисунок 4. Дифрактограммы пленок, изготовленных из сополимеров $D1_{1-x}H1_x$ с $x = 0,50$ (a) и $x = 0,67$ (б), полученные на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600.

Синтезированные перфторированные сополимеры при всех значениях x растворяются при комнатной температуре в перфторированных растворителях, таких как перфторгексан, перфтороктан, гексафторбензол, перфтор-(1,3-диметил)-циклогексан (карбогал), перфтордекалин, и способны к пленкообразованию.

Исследование ИК спектров поглощения перфторированных сополимеров

Измерение ИК спектров поглощения сополимеров $D1_{1-x}H1_x$ с $x < 0,5$ проводилось на Фурье-спектрометре Shimadzu8400. Для этого методом центрифугирования были сформированы полимерные пленки толщиной 1-10 мкм на подложках KBr. Измерялись спектры пропускания чистой подложки и подложки с нанесенной на нее полимерной пленкой. Из их соотношения определялся спектр поглощения сополимеров. На рисунке 5 представлен спектр поглощения пленки из сополимера $D1_{1-x}H1_x$ с $x = 0,5$.

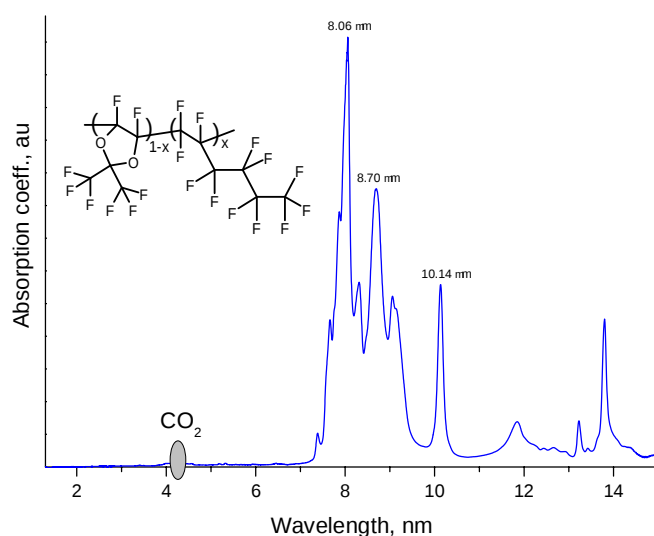


Рисунок 5. Спектр поглощения пленки из перфторированного сополимера $D_{1-x}H_{1-x}$ с $x = 0,5$, нанесенной на KBr подложку методом центрифугирования из раствора.

Как видно из рисунка 5, сополимер не имеет интенсивных полос поглощения ниже 2 мкм, что свидетельствует о его высокой оптической прозрачности в телекоммуникационном С-диапазоне длин волн 1530-1565 нм. Наиболее интенсивные полосы поглощения сополимера лежат в диапазоне 7,5-10 мкм и обусловлены валентными колебаниями CF, CF₂ и CF₃ групп в макромолекуле.

Измерение показателя преломления перфторированных сополимеров рефрактометрическим методом

Исследование показателя преломления n световедущих пленок, изготовленных из сополимеров $D_{1-x}H_{1-x}$ на подложках KBr, а также на стеклянных подложках, проводилось рефрактометрическим методом на длине волны $\lambda = 632,8$ нм при ТЕ и ТМ поляризации зондирующего лазерного луча с использованием призмного устройства связи Metricon 2010/M. Пленки были изготовлены методом центрифугирования (spin-coating) из растворов сополимеров в перфтороктане и прогревались при 120°C в течение 24-х часов для полного удаления растворителя. Измерения проводились либо путём определения критического угла полного внутреннего отражения, либо (для плёнок толщиной 4 до 7 мкм) методом m-линий. Результаты измерений представлены на рисунке 6. Как следует из рисунка 6, значения показателей преломления n_{TE} и n_{TM} в направлениях вдоль и поперек пленки близки, что свидетельствует о ее изотропности. При этом показатель преломления зависит от молярной концентрации x звеньев перфторгекс-1-ена в макромолекуле и увеличивается с

ростом x . Из рисунка 6 также следует, что показатель преломления сополимера с малыми значениями $x < 0,35$ лежит в пределах $n = 1,29-1,30$.

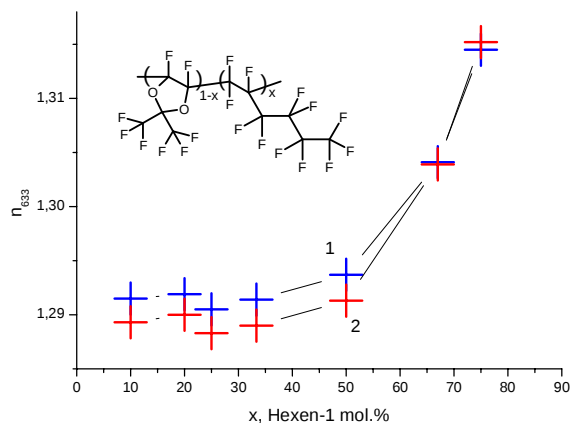


Рисунок 6. Показатели преломления n_{TE} (1) и n_{TM} (2) сополимеров $D1_{1-x}H1_x$ на длине волны 632,8 нм в зависимости от молярной концентрации x перфторгекс-1-ена в исходной смеси мономеров.

Таким образом, перфторированные сополимеры $D1_{1-x}H1_x$ способны к пленкообразованию и могут быть использованы для формирования волноводов и других элементов фотонных устройств. В частности, они могут применяться в качестве оболочки волноводов при изготовлении оптических шин передачи данных на печатных платах. Низкие значения показателя преломления данных сополимеров позволяют применять их также в качестве оболочки высокоапертурных кварцевых волокон.

Заключение

Методом сверхвысокого давления синтезированы сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксида D1 и перфторгекс-1-ена H1. Показано, что сополимеры $D1_{1-x}H1_x$ являются аморфными при $x < 0,35$ и частично кристаллическими в противном случае. Аморфные сополимеры $D1_{1-x}H1_x$ обладают высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 0,85, 1,3 и 1,5 мкм, имеют низкий показатель преломления $n = 1,29-1,30$, способны к пленкообразованию и перспективны для изготовления различных волноводных элементов интегрально-оптических устройств. Тем самым, расширяется класс аморфных перфторированных полимеров для различных применений в фотонике. Синтезированные сополимеры могут использоваться в качестве оболочки при создании волноводных усилителей для телекоммуникационного C- диапазона длин волн 1530-1565 нм на основе полимеров с внедренными фторидными нанокристаллами,

легированными эрбием, а также для изготовления оболочки волноводных оптических модуляторов света.

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. W. Groh, Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers, *Makromol. Chem.*, **1988**, 189, 2861-2874.
2. W. Groh, A. Zimmermann, What is the lowest refractive index of organic polymers, *Macromolecules*, **1991**, 24, 6660-6663.
3. M. Zhou, Low-loss polymeric materials for passive waveguide components in fiber optical telecommunication, *Opt. Eng.*, **2002**, 41(7), 1631-1643.
4. A. Vitale, R. Bongiovanni, B. Ameduri, Fluorinated Oligomers and Polymers in Photopolymerization, *Chemical Reviews*, **2015**, 115(16), 8835-8866.
5. B. Ameduri, The Promising Future of Fluoropolymers, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Wiley-VCH Verlag, **2020**, 221(8), 1900573.
6. M.A. El-Okazy, L. Liu, C.P. Junk, E. Kathmann, W. White, S.E. Kentish, Gas separation performance of copolymers of perfluoro(butenyl vinyl ether) and perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole), *Journal of Membrane Science*, **2021**, 634, 119401.
7. L.A. Wall, D.W. Brown, High pressure polymerization of perfluorostyrene, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1972/73**, 2, 73-85.
8. Е.В. Полунин, С.И. Молчанова, Ю.Е. Погодина, В.И. Соколов, И.В. Заварзин, Гомо- и сополимеризация перфторизопротилвинилового эфира при высоком давлении, *Fluorine Notes*, **2017**, 114, 5-6.
9. А.А. Жаров, И.А. Гузьева, Кинетика и механизм термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях, *Известия Академии наук, Серия химическая*, **2010**, 6, 1199-1205.
10. H.S. Eleuterio, Polymers of perfluoropropylene, US 2958685, **1960**.
11. В.И. Соколов, В.Э. Бойко, И.О. Горячук, С.М. Игумнов, С.И. Молчанова, Ю.Е. Погодина, Е.В. Полунин, Синтез и исследование оптических свойств сополимеров перфтор-

2,2-диметил-1,3-диоксола и перфторпропилвинилового эфира, Известия АН, Серия химическая, **2017**, 66(7), 1284-1289.

12. В.И. Соколов, И.О. Горячук, И.В. Заварзин, С.И. Молчанова, Ю.Е. Погодина, Е.В. Полунин, А.А. Ярош, Новые сополимеры перфторированного 2-метил-2-этилдиоксола и перфторвинилового эфира, обладающие низким, немонотонно меняющимся показателем преломления, Известия РАН, серия химическая, **2019**, 68(3), 569-564.

13. E.N. Squire, Amorphous copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole, US 4754009, **1988**.

14. P.R. Resnick, Amorphous copolymers of two fluorinated ring monomers, US 5276121, **1994**.