



(51) МПК
C08F 114/26 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/54 (2006.01)
C09D 127/18 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008109707/04, 17.03.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.03.2008

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2009

(45) Опубликовано: 10.02.2010 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 665747 A1, 27.01.2008. GB 1069089 A, 17.05.1967. SU 459455 A, 05.02.1975. GB 1329215 A, 05.09.1973. GB 1535408 A, 13.12.1978.

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка,
пр-кт академика Н.Н. Семенова, 1, Институт
проблем химической физики (ИПХФ РАН),
директору академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Кирюхин Дмитрий Павлович (RU),
Ким Ида Павловна (RU),
Бузник Вячеслав Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Некоммерческая организация Учреждение
Институт проблем химической физики
Российской академии наук (статус
государственного учреждения (ИПХФ
РАН)) (RU)

(54) ФТОРТЕЛОМЕРЫ АЛКИЛКЕТОНОВ, СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ (ВАРИАНТЫ) И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к фтортеломерам алкилкетонов, используемым для получения защитных термостойких покрытий. Фтортеломеры имеют общую формулу $R_1(CF_2=CF_2)_nR_2$, где n от 6 до 20; R_1 и R_2 - фрагменты молекулы алкилкетона. Получают данные фтортеломеры путем осуществления свободно-радикальной реакции теломеризации ненасыщенных перфторолефинов (например, тетрафторэтилена) в жидкой среде телогена, в качестве которого используют алифатические кетоны, при температуре, обеспечивающей кинетическую эффективность процесса. Свободно-радикальную реакцию теломеризации инициируют ионизирующими излучением, например гамма-квантами ^{60}Co

при молярном соотношении ТФЭ/теген=(0,5-20)/100, или химическими инициаторами при температуре разложения инициатора при молярном соотношении инициатор/ТФЭ/теген=0,5/(0,5-20)/100, с последующим выделением теломеров с различной длиной цепи n в зависимости от концентрации тетрафторэтилена. Нанесение теломеров на подложку различной природы, конфигурации и микроразмеров с последующим высушиванием и термообработкой приводит к получению покрытий, обладающих хорошей стойкостью к химически агрессивным средам, термостойкостью, антифрикционными и водоотталкивающими свойствами. 4 н.п. ф-лы, 3 табл.

R U
2 3 8 1 2 3 7 C 2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) RU (11) 2 381 237⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
C08F 114/26 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/54 (2006.01)
C09D 127/18 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2008109707/04, 17.03.2008

(24) Effective date for property rights:
17.03.2008

(43) Application published: 27.09.2009

(45) Date of publication: 10.02.2010 Bull. 4

Mail address:
142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika N.N. Semenova, 1, Institut problem
khimicheskoy fiziki (IPKhF RAN), direktoru
akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

Kirjukhin Dmitrij Pavlovich (RU),
Kim Ida Pavlovna (RU),
Buznik Vjacheslav Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Nekommercheskaja organizatsija Uchrezhdenie
Institut problem khimicheskoy fiziki Rossijskoj
akademii nauk (status gosudarstvennogo
uchrezhdjenija (IPKhF RAN)) (RU)

(54) ALKYLKETONE FLUOROTELOMERS, SYNTHESIS METHOD THEREOF (VERSIONS) AND
METHOD OF MAKING FUNCTIONAL COATINGS BASED ON SAID FLUOROTELOMERS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to alkylketone fluorotelomers used for making protective heat-resistant coatings. The fluorotelomers have general formula $R_1(CF_2=CF_2)_nR_2$, where n ranges from 6 to 20; R_1 and R_2 are fragments of the alkylketone molecule. Said fluorotelomers are obtained via free-radical telomerisation reaction of unsaturated perfluoro olefins (for example tetrafluoroethylene) in a liquid medium of telogen which is in form of aliphatic ketones, at temperature which ensures kinetic efficiency of the process. The free-radical telomerisation reaction is initiated with ionising

radiation, for example gamma-ray quanta of ^{60}Co in molar ratio tetrafluoroethylene/telogen=(0.5-20)/100, or chemical initiators at decomposition temperature of the initiator in molar ratio initiator/tetrafluoroethylene/telogen=0.5/(0.5-20)/100, with subsequent separation of telomers with different chain length n depending on concentration of tetrafluoroethylene.

EFFECT: deposition of telomers on a substrate of a different nature, configuration and micro-dimensions with subsequent drying and thermal treatment leads to obtaining coatings with good resistance to chemically aggressive media, heat-resistance, antifriction and water-repellent properties.

4 cl, 13 ex, 3 tbl

R U
2 3 8 1 2 3 7 C 2

Изобретение относится к способу получения веществ, используемых для получения покрытий, обладающих свойствами, присущими политетрафторэтилену, т.е. стойкостью к химическим агрессивным средам, антифрикционными и водоотталкивающими свойствами, а именно к фторсодержащим теломерам и способам получения покрытий на их основе.

Известны теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) и способы их получения с использованием в качестве телогенов алифатических кислот, спиртов, альдегидов, эфиров, галогенов, сульфонов [http://www.ta2238/2007; Ger. Pat. 3,219,004 (1984); Ger. Pat. 3,915,759 (1990); S.Kotov, G.Kostov, E.Balbolov. React. Kinet. Catal. Lett., v.63, 1(1998)107; I.Wlassics and V.Tortelli. Journal of Fluorine Chemistry. V.127, Issue 2, February,p.2006, P.240]. Такие теломеры находят широкое применение в качестве промежуточных продуктов в синтезе фторсодержащих соединений, поверхностно-активных веществ, репеллентов.

Процесс основан на теломеризации низших перфторолефинов (например, ТФЭ) с различными телогенами.

Обычно процесс теломеризации инициируется радикальными инициаторами - химическими [http://www.ta2238/2007; Ger. Pat. 3,219,004 (1984); Ger. Pat. 3,915,759 (1990); S.Kotov, G.Kostov, E.Balbolov. React. Kinet. Catal. Lett, v.63, 1(1998)107; I.Wlassics and V.Tortelli. Journal of Fluorine Chemistry, v.127, Issue 2, February, 2006, P.240] и ионизирующими излучениями [Патент США №3235611, кл.260-653.1, опубл. 1966].

В работе [http://www.ta2238/2007] приведены следующие данные по различным фтортеломерам:

1. Перфторированные спирты представляют интерес как строительные блоки для фармацевтики и агрохимии. CH_2OH и CFOH -группы неустойчивы и разлагаются на водород-фториды и фторированные карбонильные соединения с образованием устойчивых аддуктов перфторспиртов с аминогруппами (Cheburkov and Lillquist, 2002).

$\text{RFCF}_2\text{O}^-\text{HNEt}_3^+$ ($\text{RF:F, C}_2\text{F}_5$; $i\text{-C}_3\text{F}_7$).

2. Фтортеломеры сульфонатов (FTS) $\text{F}(\text{CF}_2)_{6-10}\text{SO}_3^-$. С аминогруппами (FTSA). Нет данных по Тпл и давления паров.

3. Фтортеломеры кислот. $\text{F}(\text{CF}_2)_{6-10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$. $T_m = 87,8^\circ$ (8:2) FTCA. $T_m = 106,6^\circ$ (8:

2) FTUCA.

4. Фтортеломеры спиртов: $\text{F}(\text{CF}_2)_{6-10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ T_m нет. Давление паров: 0.876 кПа (6:2); 0.227 кПа (8:2).

5. Фтортеломеры альдегидов $\text{F}(\text{CF}_2)_{6-10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ T_m нет. Давление паров: 0.067 кПа (8:2) FTAL.

6. Теломеры иодидов и олефинов FTiodid $\text{F}(\text{CF}_2)_{6-10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$; FTolefin $\text{F}(\text{CF}_2)_{6-10}\text{CH}=\text{CH}_2$ $T_m = 80^\circ$.

Фторалканолы общей формулы $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n=1-4$) являются

45) интермедиатами для синтеза некоторых химических соединений и термически устойчивых фторсодержащих покрытий, высокотемпературных смазок и теплоносителей, лекарств и т.д. В основном метод их приготовления состоит в свободно-радикальной теломеризации ТФЭ с метанолом в присутствии инициаторов [Ger. Pat. 3,219,004 (1984); Ger. Pat. 3,915,759 (1990)]. В работе [S. Kotov, G. Kostov, E.Balbolov. React. Kinet. Catal. Lett., v.63, 1(1998)107] проводилась свободно-радикальная теломеризация ТФЭ с метанолом в присутствии азоизобутиронитрила (АИБН). ТФЭ (0.5-2.0 г) вводили в 12 см³ стальную ампулу с 5

см³ метанола и 0.05-0.06 г АИБН. После удаления следов кислорода ампулу доводили до комнатной температуры и нагревали до 70°C. После удаления непрореагировавшего ТФЭ жидкую смесь анализировали на газовом хроматографе. Выделяли низкомолекулярные продукты n=1-3: 1H,1H,3H-тетрафтор-1-пропанол (Т.кип 109°C), 1H,1H,5H-октафтор-1-пентанол (Т.кип.141°C) и 1H,1H,7H-додекафтор-1-гептанол (Т.кип 170°C). Оставшиеся высокомолекулярные воскоподобные теломеры H(CF₂CF₂)_nCH₂OH (n>3).

Теломеризация C₂F₄ и бромхлорфторэтанов изучена в работе [I.Wlassics and

V.Tortelli. Journal of Fluorine Chemistry. V.127, Issue 2, February, 2006,p.240] в зависимости от типа инициатора и телогена, давления TFE и температуры. Перекиси инициируют теломеризацию между дигромгалоэтанами и C₂F₄, обеспечивающими синтез α,ω-дибром перфторалканов Br(CF₂)_nBr, где n=2, 4, 6, 8. Важен выбор телогена на его возможность действовать как «донор брома» в радикальной теломеризации. Эти перфторалкил дибромиды полезны как интермедиаты для производных, например перфторированных моно- и диолефинов Br(CF₂)_nCH=CH₂ и CH₂CH(CF₂)_nCH=CH₂.

В работе [Патент США №3235611, кл.260-653.1, опубл. 1966] описан способ

получения теломеров тетрафторэтилена радикальной полимеризацией в присутствии телогенов - хлорсодержащих углеводородов. В качестве инициаторов используют рентгеновские или γ-лучи, или быстрые электроны. В результате получают теломеры с общей формулой Cl₂C=CCl(C₂F₄)_nCl, где 20≥n≥2.

Процесс теломеризации для получения фторированных теломеров алкил иодидов, заключающийся в теломеризации полифторалкил иодидов с ненасыщенными полифтор олефинами илиmonoхлорфтор олефином описан в [US Patent 5908966. June 1, 1999]. Процесс заключается в контакте полифторалкил моно-иодида или ди-иодида, линейными или разветвленными, содержащими хлор и/или бромин и/или в цепи эфирный кислород или функциональную группу с ненасыщенным перфторолефином или monoхлорперфторолефином при температуре около 300°C до 400°C, в то время как относительное содержание полифторалкил иодида к ненасыщенным олефинам около 1,1-1,9 к 1.

Создание сшивающихся композитов для защитных оптических волокон,

улучшающих оптические, механические адгезионные и водоотталкивающие свойства, описано в [US Patent 5690863. November 25, 1997]. Оптические волокна из кремния или пластиковые композиты состоят из двух материалов - светопроводящего ядра и оболочки. Обычно, чем больше разница коэффициентов преломления ядра и оболочки, тем лучше люминесцентные свойства волокон. Использовали высокофторированные монофункциональные акрилаты или метакрилаты общей формулы CH₂·dbd.C(R)COOCHXY, где R это H или метил; X-CF₃ или H, при условии, что если X есть H, Y будет (CH₂)_n(CF₂)_mZ; где Z это F или H; n=0-4; m=1-10.

Наиболее близким к описываемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату являются теломеры тетрафторэтилена и способ их получения радикальной полимеризацией в присутствии телогенов - алифатических кетонов или амидов карбоновых кислот, инициируемой гамма-излучением ⁶⁰Со или химическими инициаторами [Авт.св. № 665747 опубликовано 27.01.2008. БИ №3].

Недостатки: все теломеры, представленные в этой работе, представляют собой олигомеры с длиной цепи не более n=5, имеют низкую термостабильность, т.к. температуры кипения таких короткоцепочечных соединений, как правило, ниже

200°C, что ограничивает возможности их применения для создания защитных покрытий.

Наиболее близким к описываемому изобретению в части получения покрытий является описываемый в [Д.Д.Чегодаев и др. Фторопласти, Л., 1960] способ получения стабилизированных водных суспензий фторлана-4Д. Суспензии, изготовленные из дисперсий, полученных в процессе полимеризации, нестойки и легко коагулируют, а поэтому сразу после их получения к ним добавляют поверхностно-активные вещества. Затем продукт должен быть сконцентрирован на центрифуге. Далее для приготовления товарной суспензии к сконцентрированному осадку добавляют воду и еще некоторое количество поверхностно-активных веществ. Следовательно, процесс приготовления таких суспензий трудоемкий и многостадийный. После нанесения на защищаемую поверхность таких эмульсий покрытие подвергают спеканию при 350-380°C для получения монолитного покрытия и выжигания примесей эмульгатора и стабилизатора. При такой технологии нельзя получить однородные покрытия толщиной менее 20 мкм. Кроме того, остатки пиролизованного эмульгатора загрязняют покрытие и ухудшают его химическую стойкость и электроизоляционные характеристики. Сплошное бездефектное покрытие при использовании суспензий может быть получено только последовательным нанесением до 10 слоев по описанной выше технологии, причем минимальная толщина наносимого слоя может быть не менее 10 мкм [2].

Недостатки: процесс многостадийный, высокая температура термообработки, толщина покрытий не менее 10 мкм. Эта особенность суспензий сужает область использования их и практически ограничивает применение в качестве химически стойких покрытий на поверхностях сложной конфигурации (например, песок).

Задачей изобретения является получение новых фортеломеров алкилкетонов, позволяющих создавать покрытия микронной толщины на подложках различной природы, конфигурации, таких как песок, дерево, стекло, ткани и т.д.

Поставленная задача решается заявлением изобретением, согласно которому заявлены фортеломеры алкилкетонов общей формулы $R_1(CF_2CF_2)_nR_2$, где n - некое число, в основном от 1 до 20; R_1 и R_2 - фрагменты молекулы алкилкетона.

Кроме того, поставленная задача решается способом получения фортеломеров алкилкетонов путем осуществления свободно-радикальной реакции теломеризации ненасыщенных перфторолефинов (например, тетрафторэтилена) в жидкой среде телогена при температуре, обеспечивающей кинетическую эффективность процесса, в котором свободно-радикальную реакцию инициируют ионизирующими излучением, например гамма-квантами ^{60}Co при молярном соотношении ТФЭ/телоген=(0,5-20)/100 с последующим выделением целевого продукта из реакционной смеси известными приемами.

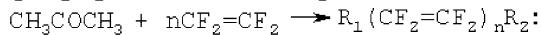
Задача решается также способом получения фортеломеров алкилкетонов путем осуществления свободно-радикальной реакции теломеризации ненасыщенных перфторолефинов (например, тетрафторэтилена) в жидкой среде телогена, в котором свободно-радикальную реакцию инициируют химическими инициаторами при температуре разложения инициатора при молярном соотношении инициатор/ТФЭ/телоген=0,5/(0,5-20)/100.

И кроме того задача решается способом получения покрытий на основе фортеломеров алкилкетонов, включающим нанесение полимерсодержащего компонента на подложку с последующим высушиванием и термообработкой, в котором на подложку различной природы, конфигурации и микроразмеров наносят

химически чистый раствор теломера, а термообработку ведут при температуре 180-200°C до получения качественного сплошного покрытия.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Процесс теломеризации означает химическую реакцию при свободно-радикальном инициировании, в которой одна или более склонных к полимеризации молекул соединяются с другой молекулой, называемой телогеном. В качестве примера процесса теломеризации в данной заявке описывается реакция кетонов (телоген) с фторированными олефинами, таких как тетрафторэтилен (ТФЭ):



где n - некое число, в основном от 1 до 15, и R_1 и R_2 - фрагменты молекулы кетона.

Молярное соотношение ТФЭ/кетон составляло (0,5-20)/100. Процесс теломеризации проводят в жидкой фазе, когда ТФЭ растворен в телогене.

При пониженных температурах в условиях проведения пост-радиационной полимеризации (т.е. после облучения при 77 K проводить размораживание) процесс образования теломеров не наблюдается.

Обычно продуктом теломеризации является смесь полифторалкилкетонов с широким молекулярно-массовым распределением, а не индивидуальное соединение.

Молекулярно-массовое распределение продуктов определяли концентрацией ТФЭ в смеси реагентов. Измерения, проведенные с помощью гельпроникающей хроматографии продуктов теломеризации непосредственно в реакционной смеси, показали, что при соотношении ТФЭ/кетон (1-2)/100 образуются низкомолекулярные теломеры с длиной цепи $n=1-8$, а при соотношении (3-10)/100 длина цепи $n>15$.

Растворы теломеров с $n\leq 5$ прозрачные, бесцветные. При $n=5-15$ образуется коллоидный раствор, опалесцирующий, вязкий. При $n>15$ получается густой желеобразный раствор.

В ИК-спектрах высушенных теломеров наблюдаются интенсивные полосы при 1211 и 1154 cm^{-1} , характерные для CF_2 -групп, и полосы в области 1734 cm^{-1} , характерные для $=\text{C=O}$ групп. Тот факт, что интенсивность этих полос достаточна для экспериментального наблюдения, говорит о значительном количестве концевых групп и может косвенно отображать небольшую длину CF_2 -молекулярных цепочек.

Концевыми группами цепей являются фрагменты молекулы кетона.

Термогравиметрический анализ высшенного теломера показывает интенсивную потерю массы при температуре 100-500°C в зависимости от концентрации ТФЭ в исходной реакционной смеси. Интенсивная потеря массы низкомолекулярных теломеров с $n\leq 8$ происходит при температурах 100-300°C, что связано с испарением в области кипения. При $n>15$ потеря массы происходит при более высоких температурах, более 400°C, что скорее связано с термодеструкцией вещества.

Исследование слоев, полученных из растворов, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), показывает, что удаление растворителя из коллоидных растворов приводит к образованию покрытий, состоящих из субмикронных частиц.

Поскольку, как показывают данные ГПХ, растворы с различной начальной концентрацией ТФЭ обладают различным строением, следует ожидать, что структура слоев, образующихся при удалении ацетона из этих растворов, также различна. Когда растет доля длинных цепей, происходит ориентация олигомеров в растворе. При критической длине цепи (т.е. критической концентрации ТФЭ) образуются агрегаты в виде коллоидных частиц субмикронного размера с повышенной плотностью олигомера. При дальнейшем росте концентрации происходит переход в

ориентированную фазу, аналогичный жидкокристаллическому переходу ансамбля стержней в нематическую фазу. Удаление растворителя из трех указанных состояний приводит к образованию слоев различной структуры. Истинный раствор превращается в молекулярный кристалл с низкой температурой плавления, не 5 пригодный для получения прочных термостойких покрытий. С другой стороны, ориентированная фаза переходит в состояние с плотной упаковкой, которое при высокой температуре плавления не обладает достаточной адгезией. Можно ожидать, что коллоидные частицы, в которых плотность олигомеров выше, чем в истинном 10 растворе, но меньше, чем в полимере, способны создавать покрытия с одновременно высокими адгезией и термостойкостью.

При радиационном инициировании процесс проводят при комнатной температуре. При использовании химических инициаторов - при температуре разложения инициатора - 80-100°C. В этих условиях происходит полная конверсия ТФЭ.

15 После удаления ацетона остается белое твердое вещество, из которого можно создавать защитные покрытия со свойствами, близкими к ПТФЭ, - антифрикционность, термостойкость, гидрофобность.

Способ позволяет получать тонкие защитные покрытия, обладающие свойствами, 20 близкими к таковым ПТФЭ, т.к. только из растворов можно получить тонкие покрытия толщиной 1-5 мкм и, как следствие этого, расширить область применения фторсодержащих покрытий. Способ заключается в получении теломеров тетрафторэтилена радикальной полимеризацией в присутствии телогенов, в качестве 25 которых используют алифатические кетоны, с последующей термообработкой их при температуре 180-200°C, в результате которой теломер плавится и испаряются низкомолекулярные фракции ($n \leq 4$), и остаются более высокоплавкие фракции с $n > 5$.

Кроме расширения области применения нанесение раствора упрощает технологию получения пленок, т.к. раствор может храниться практически неограниченное время в 30 герметично закрываемом сосуде в диапазоне существования жидкой среды растворителя, и термическая обработка после нанесения составляет 150-200°C вместо 350-380°C. Ввиду того, что толщина пленки составляет 1-5 мкм, время обработки является незначительным, что очень важно при нанесении пленок на 35 материалы, чувствительные к воздействию таких температур, и при нанесении пленок в нестационарных условиях с использованием портативных средств нагрева.

Сущность изобретения характеризуется следующими примерами:

Пример 1

Ацетон марки ХЧ в герметичном реакционном сосуде дегазировали на вакуумной 40 установке для удаления растворенного в нем воздуха. После введения ТФЭ в количестве 0,5/100 реакционный сосуд герметично закрывали. Облучение гамма-квантами ^{60}Co проводили при комнатной температуре интегральной дозой 20 кГр. Конверсия ТФЭ происходит полностью, при вскрытии сосуда не выделяется неизрасходованный газообразный ТФЭ.

45 Продукт реакции представляет собой прозрачный бесцветный раствор. Молекулярно-массовое распределение, определенное с помощью гельпроникающей хроматографии, показало, что степень полимеризации ТФЭ в таком растворе составляла $n < 4$. Сухой остаток после удаления ацетона повторно весь растворим в ацетоне. В ИК-спектрах продуктов теломеризации после удаления ацетона 50 наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характеризующие $\text{C}-\text{F}_2$ группы, и достаточно интенсивные полосы, относящиеся к карбонильным группам, которые соизмеримы с полосами $\text{C}-\text{F}_2$ группы, что говорит о том, что образуются олигомерные

цепи ТФЭ.

Термогравиметрический анализ высушенного теломера показывает, что $n < 4$, и интенсивная потеря массы происходит при температуре 200°C , что связано с испарением в области кипения вещества.

⁵ Пример 2

Процесс проводили аналогично примеру 1 при соотношении ТФЭ/ацетон 1/100.

Продукт реакции представляет собой прозрачный бесцветный раствор.

Молекулярно-массовое распределение, определенное с помощью гельпроникающей хроматографии, показало, что степень полимеризации ТФЭ в таком растворе составляла $n=1-8$. Сухой остаток после удаления ацетона повторно растворим в ацетоне. В ИК-спектрах продуктов теломеризации после удаления ацетона наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характеризующие $\text{C}-\text{F}_2$ группы, и достаточно интенсивные полосы, относящиеся к карбонильным группам, которые соизмеримы с полосами $\text{C}-\text{F}_2$ группы, что говорит о том, что образуются олигомерные цепи ТФЭ.

Термогравиметрический анализ высушенного теломера показывает интенсивную потерю массы при температуре $100-300^{\circ}\text{C}$, что связано с испарением в области кипения вещества.

²⁰ Пример 3

Процесс проводили аналогично примеру 1 при соотношении ТФЭ/ацетон 5/100.

Конверсия ТФЭ происходит полностью, при вскрытии сосуда не выделяется неизрасходованный газообразный ТФЭ.

²⁵ Продукт реакции представляет собой бесцветный вязкий гелеобразный опалесцирующий раствор. Молекулярно-массовое распределение, определенное с помощью гельпроникающей хроматографии, показало, что степень полимеризации ТФЭ в таком растворе составляла $n=1-15$. Сухой остаток после удаления ацетона повторно практически нерастворим в ацетоне - менее 10% переходит в раствор. В ИК-спектрах продуктов теломеризации после удаления ацетона наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характеризующие $\text{C}-\text{F}_2$ группы, и достаточно интенсивные полосы, относящиеся к карбонильным группам.

³⁵ Термогравиметрический анализ показывает интенсивную потерю массы в основном при температуре $> 400^{\circ}\text{C}$, что возможно обусловлено термодеструкцией вещества.

Пример 4

Процесс проводили аналогично примеру 1 при соотношении ТФЭ/ацетон 10/100.

⁴⁰ Конверсия ТФЭ происходит полностью, при вскрытии сосуда не выделяется неизрасходованный газообразный ТФЭ.

Продукт представляет собой густой гель, в котором невозможно проводить ГПХ измерения. ДТГ показал только термодеструкцию при температуре выше 500°C , как у ПТФЭ.

⁴⁵ Пример 5

Процесс проводили по примеру 2 с телогеном метилэтилкетон марки ХЧ. Продукт получался аналогичный примеру 2.

Пример 6

⁵⁰ 1%-ный Раствор перекиси бензоила $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{O}-)_2$ (температура плавления с разложением $106-107^{\circ}\text{C}$) в стеклянной ампуле дегазировали на вакуумной установке для удаления растворенного в нем воздуха. После введения в ампулу необходимого

количества ТФЭ при соотношении ТФЭ/ацетон=2/100 ампулу запаивали и нагревали до 100°C в течение 5 ч. После проведения процесса образуется прозрачный бесцветный вязкий раствор. Выход полимера, определенный гравиметрически, составлял ~70%.

В ИК-спектрах продуктов теломеризации после удаления ацетона наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характеризующие C-F₂ группы и полосы, относящиеся к карбонильным группам.

Пример 7

Процесс проводили по примеру 4 с использованием 2%-ного раствора перекиси дитретбутила (CH₃)₃C-O-O-C(CH₃)₃ (температура разложения 80-130°C) при соотношении ТФЭ/ацетон=2/100 при температуре 100°C в течение 4 ч. Получался бесцветный вязкий раствор с гравиметрическим выходом полимера ~60%.

В ИК-спектрах продуктов теломеризации после удаления ацетона наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характеризующие C-F₂ группы и полосы, относящиеся к карбонильным группам.

Пример 8

Процесс проводили по примеру 4 с использованием 1%-ного раствора дициклогексилпероксидикарбоната C₆H₁₁OCO-O-O-OCOC₆H₁₁ (температура разложения 65-70°C) при соотношении ТФЭ/ацетон=2/100 при температуре 80°C в течение 2 ч. Получался бесцветный вязкий раствор с гравиметрическим выходом полимера ~60%.

В ИК-спектрах продуктов теломеризации после удаления ацетона наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характеризующие C-F₂ группы и полосы, относящиеся к карбонильным группам.

Пример 9

Процесс проводили по примеру 4 с использованием 1%-ного раствора 2,2-азо-бис-изобутиронитрила (CH₃)₂C(CN)N=N(CN)(CH₃)₂ (температура плавления с разложением 105-106°C) при соотношении ТФЭ/ацетон=2/100 при температуре 100°C в течение 1 ч. Получался бесцветный вязкий раствор с гравиметрическим выходом полимера ~30%.

Пример 10.

Речной песок в количестве 100 г залит раствором теломера, приготовленного по примеру 2, и высушен до постоянного веса при температуре 50°C. Привес полимера на песке составлял 0,28 вес.%, что в пересчете на удельную поверхность песка дает значение толщины покрытия несколько сотен нм. После прогрева песка при температуре 180°C в течение 10 мин песчинки плавают в воде, не смачиваясь.

4 мл Обработанного песка помещали в стеклянный пористый фильтр П1Р-41 диаметром 25 мм и наливали 10 мл дистиллированной воды. Начало протекания воды фиксировалось через 15 сек, полное протекание - через 300 с. На необработанном песке начало протекания через 1 с, конец - через 75 с. На пустом фильтре начало через 1 с, конец - через 30 с.

Таким образом, даже такое малое содержание фторсодержащей пленки на поверхности песка придает ему гидрофобные свойства.

Пример 11

Теломер, приготовленный по примеру 2, наносили на пластины стали 3. Данные приведены в таблице 1, где сравнивались данные с покрытием из лака Ф-42 (фторлак)

Таблица 1.

Наименование пробы	Количество слоев	Внешний вид (микроскоп)	Толщина покрытия, мкм	Краевой угол смачивания
Лак Ф-42 без спекания	10	Шероховатое, мутное	30	50
Лак Ф-42 после спекания	10	Шероховатое, мутное	25	40
Теломер ТФЭ без спекания	10	Гладкое, мутное	4	75
Теломер ТФЭ после спекания	10	Гладкое, мутное	2	70

Пример 12

Теломер, приготовленный по примеру 2, наносили на пластины из стекла, дерева и лоскут хлопчатобумажной ткани. Данные краевого угла смачивания приведены в таблице 2.

Таблица 2.			
Тип образца	Толщина покрытия, мкм	Краевой угол, градусы	Примечание
ХБ ткань	4	102-130	Покрытие неоднородное, приведены данные для разных участков подложки
Дерево	2,3	102-105	Покрытие неоднородное, приведены данные для разных участков подложки
Стекло	8	90-100	Покрытие неоднородное, приведены данные для разных участков подложки

Пример 13

Теломер, приготовленный по примеру 2, наносили на пластины из нитрильной резины и измеряли коэффициент трения на машине трения с трехшариковым интендором, с диаметром стальных шариков 8 мм, продолжительность трения 1 мин. Толщина покрытия составляла 10-15 мкм. Данные приведены в таблице 3.

Таблица 3.		
Тип образца	Коэффициент трения без покрытия	Коэффициент трения с покрытием
1078(СКН-18+СКН-26)	0.76-0.91	0.56
В14(СКН-18)	0.87-0.95	0.83

Нанесение покрытия из теломеров приводит к уменьшению коэффициента трения на 10-20%.

Низкомолекулярные олигомеры можно применять в качестве защитных покрытий, обладающих свойствами подобно политетрафторэтилену, такими как антифрикционность, гидрофобность.

Формула изобретения

1. Фтортеломеры алкилкетонов общей формулы $R_1(CF_2=CF_2)_nR_2$ где n от 6 до 20; R_1 и R_2 - фрагменты молекулы алкилкетона.

2. Способ получения фтортеломеров алкилкетонов путем осуществления свободно-радикальной реакции теломеризации ненасыщенных перфторолефинов (например, тетрафторэтилена) в жидкой среде телогена при температуре, обеспечивающей кинетическую эффективность процесса, отличающийся тем, что свободно-радикальную реакцию инициируют ионизирующим излучением, например, гамма-квантами ^{60}Co при молярном соотношении ТФЭ/телоген=(0,5-20)/100 с последующим выделением целевого продукта с различной длиной цепи n в зависимости от концентрации тетрафторэтилена из реакционной смеси известными приемами.

3. Способ получения фтортеломеров алкилкетонов путем осуществления свободно-радикальной реакции теломеризации ненасыщенных перфторолефинов

(например, тетрафторэтилена) в жидкой среде телогена, отличающийся тем, что свободно-радикальную реакцию инициируют химическими инициаторами при температуре разложения инициатора при молярном соотношении инициатор/ТФЭ/телоген=0,5/(0,5-20)/100, получая теломеры с различной длиной цепи n в зависимости от концентрации тетрафторэтилена.

4. Способ получения термостойких покрытий на основе фтортеломеров алкилкетонов, включающий нанесение полимерсодержащего компонента на подложку с последующим высушиванием и термообработкой, отличающийся тем, что на подложку различной природы, конфигурации и микrorазмеров наносят химически чистый раствор теломера с n=6-20, а термообработку ведут при температуре 180-200°C до получения качественного, сплошного покрытия с различной термостойкостью в зависимости от длины цепи n теломера.

15

20

25

30

35

40

45

50