

## FLUOROCARBONS

V. D. SHTEINGARTS

*The paper provides a primary concept of compounds composed of carbon and fluorine – fluorocarbons which are polyfluorinated analogues of hydrocarbons and which possess a unique combination of properties. Due to that they have found an application in virtually all areas of science, technology, and other domains of our life.*

**Статья дает первичное представление о соединениях углерода и фтора – фторуглеродах, являющихся фторированными аналогами углеводородов и обладающих уникальным сочетанием свойств, благодаря чему они нашли применение практически во всех областях науки, техники и других сферах нашей жизни.**

## ФТОРУГЛЕРОДЫ

В. Д. ШТЕЙНГАРЦ

Новосибирский государственный университет

## ВВЕДЕНИЕ

Из многообразия химических элементов природа использовала для создания органического вещества лишь небольшое число органических элементов: углерод, водород, азот, кислород, серу и фосфор. Одной из наиболее характерных черт развития органической химии на современном этапе является вовлечение в органический синтез практически всех элементов и возникновение элементов органической химии, связывающей органическую и неорганическую химии в единую область знания. Введение атомов разнообразных элементов в органические молекулы является мощным средством создания нового вещества, а на его основе – материалов, обладающих принципиально новыми свойствами, что стало одной из главных предпосылок бурного технического прогресса, происходящего на наших глазах. Особое место в этом стремительном развитии принадлежит фтору.

История развития химии фтора носит почти приключенческий характер. Достаточно вспомнить те трудности, многочисленные неудачи и разочарования, которые выпали на долю химиков на пути к получению элементного фтора. Однако после того, как это было достигнуто, началось стремительное развитие методов синтеза, основанных на использовании фтора и некоторых его простейших соединений как реагентов для замены водорода на фтор в органических молекулах. С положением фтора в Периодической системе связаны уникальные свойства и возможности, среди которых, пожалуй, наиболее замечательной является не имеющая аналогов возможность замены любого числа атомов водорода на атомы этого элемента с сохранением многих присущих органическому веществу черт, таких, как подвижность, летучесть, низкоплавкость, и одновременным появлением принципиально новых свойств. Особенно ярко это проявляется при полной замене водорода на фтор, что означает трансформацию органической химии как химии углеводородов и их производных в химию фторуглеродов – соединений с уникальным сочетанием свойств, благодаря чему они проникли практически во все области науки и техники, во все сферы нашей жизни.

## ФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Подобно простейшим алкенам, фторированные производные этилена используются как мономеры для получения полимеров. Этому способствовал и пример поливинилхлорида – галогенсодержащего полимера, обладающего ценными свойствами.

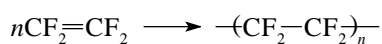
Однако полимеры, полученные из алкенов с малым содержанием фтора — фтористого винила и фторсодержащих стиролов, по своим свойствам мало отличаются от углеводородных аналогов, что не оправдывает их производство в больших масштабах.

Принципиально новая область в химии и применении полимеров открылась с использованием полифторированных алкенов в качестве мономеров. К тому же интересной особенностью органической химии фтора является то, что полифторированные соединения зачастую оказываются более доступными, нежели соединения с низким содержанием фтора.

Наиболее важный фторсодержащий мономер — тетрафторэтилен получается из хлороформа:



Тetraфторэтилен полимеризуется при действии радикальных инициаторов, таких, как перекисные соединения и просто молекулярный кислород, причем существенно легче, чем его менее фторированные аналоги. С этим связано случайное открытие его полимеризации: из баллона с тетрафторэтиленом внезапно прекратился выход газа, а после вскрытия баллона обнаружили белый порошок — политетрафторэтилен или тефлон, оказавшийся уникальным материалом:



Полимеризация тетрафторэтилена весьма экзотермична (~ -40 ккал/моль), и при ее неконтролируемом течении может произойти взрыв. Поэтому для безопасного хранения тетрафторэтилен тщательно очищают от кислорода и к нему добавляют ингибиторы полимеризации. При ее проведении принимаются специальные меры для эффективного отвода тепла. В противном случае процесс сопровождается термическим разложением как мономера, так и образующегося полимера, что резко ухудшает качество получаемого материала.

Тефлон, или фторопласт-4, обладает уникальными свойствами. Он не плавится и практически не теряет механической прочности до температуры 300°C, не разлагается до 400°C, о чем хорошо знают хозяйки, использующие сковородки и утюги с тефлоновым покрытием. Для не имеющих этого опыта укажем, что при 400°C потеря веса фторопласта-4 составляет ~0,01%/час. Поразительна его химическая устойчивость: он не изменяется при контакте с любыми растворителями при температурах их кипения, царской водкой при 50°C, олеумом при 80°C, концентрированной серной кислотой при 300°C, 50%-ным водным раствором щелочи при 100°C, не горит в кислороде и заметно изменяется лишь при действии натрия при температурах выше 200°C и фтора при температурах выше 150°C. Неудивительно поэтому, что фторопласт-4 является превосходным материалом для изготовления химически стой-

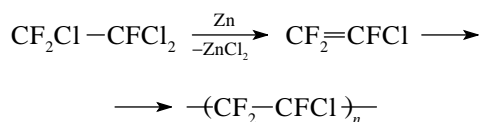
ких сосудов и защиты поверхностей от химического воздействия.

Применение фторопласта-4 с указанными целями осложнено тем, что он не переходит в текучее состояние вплоть до температуры разложения, что делает невозможным превращение его в изделия обычными способами формования, а инертность по отношению к растворителям не позволяет вводить в него обычные пластификаторы — высококипящие органические жидкости, придающие полимерам необходимые для формования свойства. Но и здесь выручают фторуглероды: отличными пластификаторами для фторопласта-4 оказываются фторуглеродные масла. Благодаря его собственному чрезвычайно низкому «поверхностному натяжению смачивания» (характеристика, численно равная предельному поверхностному натяжению жидкости, полностью смачивающей поверхность твердого материала) фторопласт-4 обладает очень слабой адгезией, попросту говоря, плохо пристает к всевозможным поверхностям. Однако, как говорится, нет худа без добра. Благодаря необычным поверхностным свойствам фторопласт-4 значительно превосходит углеводородные полимеры как водо- и маслоотталкивающий материал. Скорость проникновения многих жидкостей и газов через достаточно плотное покрытие из него пренебрежимо мала. Он прекрасный электроизолятор, а как конструкционный материал сочетает высокую для органического вещества механическую прочность с низким коэффициентом трения.

Уникальные свойства фторопласта-4 так или иначе связаны с его химической природой и обусловлены особенностями молекулярного строения перфторалканов. Связь углерод-фтор является наиболее прочной среди связей, встречающихся в молекулах органических соединений: энергия ее разрыва превышает 100 ккал/моль. По своим «геометрическим» параметрам фтор ближе к водороду, чем любой другой элемент: его ковалентный радиус 0,64 Å и ван-дер-ваальсовый радиус 1,35 Å против 0,32 и 1,10 Å соответственно у водорода. Благодаря этому атомы фтора плотно обволакивают углеродную цепь, чем затрудняют проникновение практически любых реагентов к слабому звену молекулы — углерод-углеродной связи, не вызывая в то же время ее растяжения. Кроме того, фтор является наиболее электроотрицательным элементом, а это означает, что среди органических соединений перфторалканы содержат углерод в состоянии максимальной степени окисления, что делает их устойчивыми к действию окислителей и, наоборот, придает им потенциально повышенную тенденцию к взаимодействию с восстановителями. Все это в полной мере объясняет особенности химического поведения перфторалканов, продемонстрированные на примере фторопласта-4 и побудившие основателей химии фторуглеродов назвать их соединениями с алмазным сердцем и шкурой носорога.

Свойства фторопласта-4 как конструкционного материала напрямую зависят от его кристалличности, обусловленной, в свою очередь, плотностью упаковки полимерных молекул, которые имеют строго регулярную спиралевидную структуру без разветвлений и поперечных связей (рис. 1). Благодаря этому они могут плотно и взаимно параллельно примыкать друг к другу. Однако из-за очень большой длины (в приведенной выше формуле политетрафторэтилена величина  $n \geq 1000$ ) участки линейно ориентированных молекул чередуются с аморфными зонами, в которых полимерные молекулы располагаются неупорядоченно. Определяемая соотношением этих двух типов взаимной ориентации полимерных молекул степень кристалличности фторопласта-4 может превышать 90%.

Наряду с фторопластом-4 нашли практическое использование полимеры других фторированных алкенов, в первую очередь фторопласт-3 – полимер трифторхлорэтилена, получаемого дефторированием фреона-113 – трифтортрихлорэтилена:



Фторопласт-3 несколько уступает своему перфторированному аналогу по стойкости к химическим и термическим воздействиям, но имеет и очевидные преимущества. Как и фторопласт-4, он обладает высокой кристалличностью, но сочетает твердость и прочность со способностью размягчаться и даже плавиться, что позволяет придавать ему нужную форму обычными методами прессования и литья под давлением. Его отличает особая способность сохранять прочность, гибкость и другие механические свойства при низких температурах.

Для получения более пластичного полимера осуществляют совместную полимеризацию тетрафторэтилена с перфторпропиленом, который при определенных условиях образуется в качестве сопутствующего тетрафторэтилену продукта при его получении из дифторхлорметана, а также при пиролизе самого тетрафторэтилена:

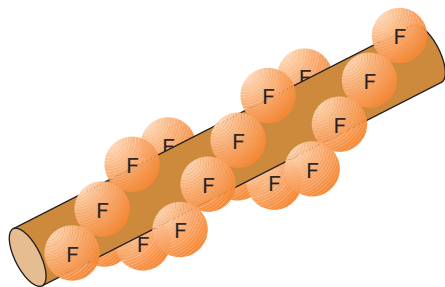
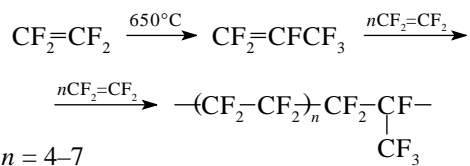


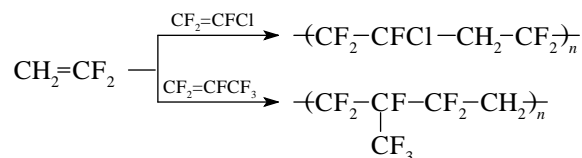
Рис. 1. Фрагмент цепи политетрафторэтилена



Этот сополимер так же химически стоек, как и фторопласт-4, однако в отличие от последнего может перерабатываться в изделия обычными способами.

Описанные полифторированные полимеры являются жесткими материалами. Однако имеется большая потребность и в эластичных полимерах – эластомерах или каучуках, причем во многих случаях от них требуются те же свойства (кроме жесткости), которыми обладают фторопласты. Естественно поэтому, что в поисках таких материалов химии обратились к фторуглеродам. Для достижения эластичности нужно уменьшить жесткость полимерных молекул, сделать их более гибкими, а чтобы каучук превратить в резину, необходима возможность сшивать линейные молекулы поперечными связками, то есть осуществлять вулканизацию.

Материалы с такими свойствами получают с помощью сополимеризации чаще всего 1,1-дифторэтилена (винилиденфторида) с трифторхлорэтиленом или перфторпропиленом в соотношении, близком к 1 : 1:



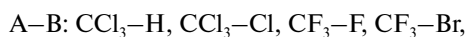
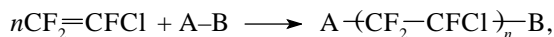
Вулканизацию этих фторэластомеров осуществляют обработкой их органическими перекисями или полиаминами. Получаемые резины устойчивы к действию агрессивных веществ, например дымящей азотной кислоты, тогда как обычная резина разрушается при этом за несколько минут. Они также обладают высокой бензо- и маслостойкостью.

## ФТОРУГЛЕРОДНЫЕ ЖИДКОСТИ

Широкое и разнообразное применение в современной технике находят всевозможные жидкости. Зачастую функция, выполняемая жидкостью, и условия ее работы таковы, что от нее требуется уникальное сочетание свойств. Оказалось, что во многих случаях наилучшим образом удовлетворяют этим требованиям фторуглероды. Их преимущества в первую очередь проявляются в связи с химической и термической стойкостью, негорючестью, безвредностью для живых организмов. Они используются как рабочие тела в гидравлике, смазочные масла, хладагенты, пламегасители, пенообразователи, сырье и растворители в химической технологии, в аэрозольных упаковках, медицине.

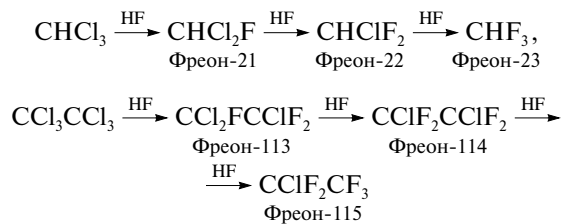
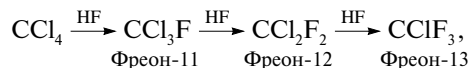
В наибольшей степени экстремальным требованиям отвечают свойства перфторуглеродов – соединений углерода и фтора, не содержащих других элементов. Их получают прямым фторированием углеводородов, при котором происходит замена водорода на фтор и присоединение фтора по кратным связям. Сырьем обычно служат определенные фракции нефти, а фторирующими агентами – фтор и фториды некоторых элементов (кобальта, марганца, серебра). Получаемые фторуглеродные жидкости используются главным образом как смазочные масла, свойства которых сильно зависят от полноты фторирования. При этом серьезная технологическая проблема заключается в том, что осуществить исчерпывающее фторирование или отделить перфторуглероды от примеси продуктов неполного фторирования крайне затруднительно. Последние гораздо менее устойчивы как в условиях эксплуатации, так и при хранении и достаточно легко претерпевают превращения, при которых образуется фтористый водород.

В этом отношении гораздо лучшими свойствами обладают жидкости, получаемые олигомеризацией полифторированных алкенов. Для того чтобы при этом образовывались не фторопласты, а фторированные жидкости, степень полимеризации не должна быть велика. Химическая устойчивость этих материалов определяется в значительной степени природой концевых фрагментов олигомерной молекулы, обеспечиваемой участием в реакции соединения типа А–В, фрагменты которого оказываются на концах цепи. Такая реакция называется теломеризацией:



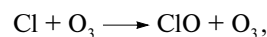
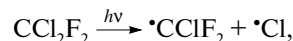
Для стабилизации полимера концевые группы могут дополнительно модифицироваться обработкой фторирующими агентами. В зависимости от природы и соотношения реагирующих компонентов получают вязкие масла, густые смазки и воскообразные массы с изменяющимися в широком диапазоне важными для материалов этой категории свойствами.

Среди фторуглеродных жидкостей наибольшее применение нашли фреоны, являющиеся производными простейших углеводородов – метана и этана. Фреоны получают по реакции соответствующих полихлорпроизводных: четыреххлористого углерода, хлороформа и гексахлорэтана с фтористым водородом в присутствии хлоридов сурьмы:



Из-за негорючести и биологической инертности фреоны оказались привлекательными для использования не только в промышленности, но и в быту. Наиболее широкое применение они нашли, во-первых, как хладагенты, чему способствуют их способность легко сжижаться под давлением и высокая теплота испарения. В этой сфере по многим показателям фреоны имеют преимущество перед традиционными хладагентами: аммиаком, сернистым ангидридом, хлористым метилом, углекислотой. И во-вторых, благодаря тому, что фреоны инертны и, будучи распыленными в атмосфере, быстро испаряются, широчайшее распространение получило их применение в аэрозольных способах борьбы с насекомыми и сорняками, нанесении защитных и окрашивающих покрытий, очистке поверхностей, распылении косметических средств и антистатиков, приготовления пищи (приправы, взбитые сливки). Фреоны используются в качестве сырья в производстве мономеров для фторопластов и фторэластомеров.

Мировое производство и потребление фреонов превысили миллион тонн в год. Приведенный перечень основных сфер их использования делает очевидным, что огромные массы фторхлоруглеродов попадают в атмосферу, что поставило вопрос о последствиях этого гигантского выброса чужеродного для окружающей среды материала. Оказалось, что в отношении хлорсодержащих фреонов представления о безопасности применения без последующей утилизации, основанные на их химической устойчивости, несколько преувеличены. Попадая в атмосферу, фреоны достигают ее верхних слоев, где под действием солнечной радиации претерпевают превращения, протекающие с участием озона:



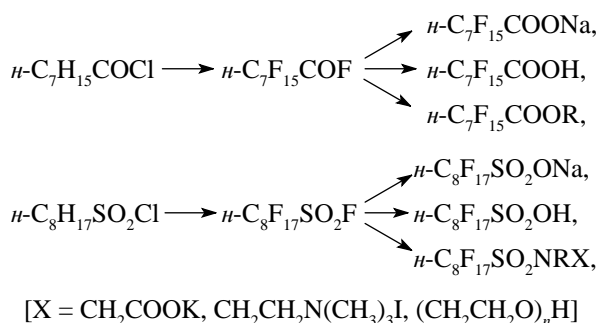
На этой основе возникла теория разрушения озонового слоя, которая, однако, не имеет всеобщего признания и является предметом дискуссии. В настоящее время приняты международные соглашения о постепенном прекращении использования хлорсодержащих фреонов в форме аэрозолей, что представляется вполне разумным, поскольку за то время, которое необходимо, чтобы в споре родилась истина, ущерб от поступления фреонов в атмосферу может стать непоправимым.



## ПОВЕРХНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

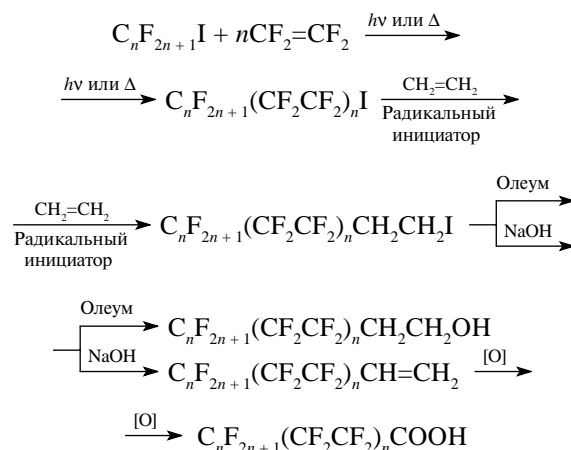
В технике и быту в больших масштабах применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые обладают необходимыми для этого свойствами благодаря тому, что в их молекулах связаны противоположные по своей природе фрагменты: гидрофильный, представляющий собой высокополярную гетероатомную группировку, чаще всего это карбоксилатная ( $-\text{COO}^-$ ) или сульфатная ( $-\text{SO}_3^-$ ) группы или их модификации, и гидрофобный или органophilный, в качестве которого, как правило, выступает достаточно длинный углеводородный радикал. Оказалось, что если в последнем полностью заменить водород на фтор, то возникает особенно высокая и специфическая поверхностная активность как в водных растворах, так и в органических средах, что оправдывает использование фторуглеродных ПАВ для специальных целей несмотря на их большую стоимость по сравнению с углеводородными ПАВ.

Создание фторуглеродных ПАВ требует решения двух основных задач. Первая – формирование фторуглеродной цепи, что осуществляется методами прямого фторирования углеводородных фрагментов. Для этого в случае функциональных производных углеводородов, каковыми являются ПАВ, можно использовать электрохимическое фторирование (электролиз раствора органического соединения и электролита в безводном фтористом водороде), и теломеризацию фторированных алкенов. Первым из этих методов синтезируют фторангидриды перфторированных карбоновых и сульфокислот, из которых можно получать и сами кислоты, и их производные, являющиеся фторуглеродными ПАВ:



В последнем случае показанное на схеме варьирование группы X позволяет получать соответственно анионное, катионное и неионогенное ПАВ.

Теломеризацией тетрафторэтилена с участием перфторалкилиодида  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$  ( $n = 1-3$ ) в качестве реагента типа А–В получают теломеры с концевым атомом иода, которые превращают в ПАВ:



Водные растворы фторсодержащих ПАВ благодаря тому, что их поверхностное натяжение ниже, чем аналогичная характеристика практически любых жидкостей и твердых поверхностей, обладают высокой смачивающей способностью и могут покрывать поверхность нефти и других горючих материалов очень тонкой пленкой, эффективно изолирующей ее от воздуха. Это свойство в сочетании с термостойкостью делает фторсодержащие ПАВ эффективными противопожарными средствами, например при тушении пожаров нефтехранилищ. С их помощью можно собирать маслообразные продукты с поверхности воды, что делает перспективным их использование для преодоления последствий экологических катастроф, связанных с разливом нефти и нефтепродуктов. Фторсодержащие ПАВ являются эффективными эмульгаторами, в частности используемыми в полимеризации фторированных алкенов, для чего обычные эмульгаторы часто непригодны.

## ИСКУССТВЕННАЯ КРОВЬ

Благодаря химической и биологической инертности жидкие перфторуглероды, попадая в живой организм, не вызывают вредных для него последствий и выводятся с выдыхаемым воздухом. Это создает принципиальную возможность использования их для введения в организм и транспортировки по нему каких-либо веществ. В первую очередь это кислород, который растворяется во многих перфторуглеродах до концентраций 30–60 об.% без взаимодействия с молекулами растворителя, а потому легко усваивается организмом. Мышка, погруженная в такой раствор, дышит и при  $18^\circ\text{C}$  нормально живет по крайней мере в течение нескольких часов, если имеется достаточная концентрация кислорода, испытывая неудобство от того, что к ее хвосту привязан груз (в противном случае тяжелая фторуглеродная жидкость вытолкнет животное на поверхность). Тем не менее эта среда, конечно, не является естественной для обитания мыши, поскольку мышцы ее грудной клетки не приспособлены для прокачивания

