

Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена в хлористом бутиле и их использование для придания сверхгидрофобных свойств полиэфирной ткани

Д. П. Кирюхин, Н. П. Пророкова, Т. Ю. Кумеева, Г. А. Кичигина,
А. И. Большаков, П. П. Куц, В. М. Бузник

Синтезированы теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) в растворе хлористого бутила с использованием радиационно-химического способа инициирования реакции. Осуществлено модифицирование поверхности полиэфирного материала теломерами ТФЭ для придания ткани сверхгидрофобных свойств.

Ключевые слова: тетрафторэтилен, теломер, синтез и свойства, сверхгидрофобные покрытия.

With the use of radiation-chemical method of initiation of the reaction tetrafluoroethylene telomers in a solution of butyl chloride were synthesized. Modifying of a surface of a polyester material by tetrafluoroethylene telomers for giving of superwaterproof properties of a fabric is carried out.

Key words: tetrafluoroethylene, telomer, synthesis and properties, superwaterproof cover.

Введение

Гидрофобизация текстильных материалов — задача весьма сложная. Она решается разнообразными способами, суть которых сводится к приданию поверхности ткани способности не смачиваться водой при сохранении системы макропор (межволоконного пространства) [1]. Иначе говоря, ткань должна быть гидрофобной, но сохранять достаточно хорошую воздухо- и паропроницаемость. Из всех применяемых на практике соединений, придающих гидрофобность текстильному материалу, наиболее эффективными являются фторированные углеводороды, которые, по сравнению с другими гидрофобизаторами, обладают более низкой поверхностной энергией [2, 3]. Поскольку способностью оказывать гидро- и олеофобизирующее действие на ткань обладают фторсодержащие препараты с количеством $-CF_2-$ звеньев в цепи более 7, для синтеза текстильных препаратов-гидрофобизаторов часто используют перфтороктановую кислоту и её производные. Однако это крайне нежелательно как для произво-

дителей препаратов, так и для потребителей гидрофобизированных тканей, поскольку указанные вещества обладают канцерогенным действием [4]. Поэтому в последнее время значительное внимание уделяется альтернативным путям синтеза фторсодержащих полимеров с числом $-CF_2-$ звеньев более 7 [5].

В Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), разработан радиационно-химический метод получения растворов теломеров ТФЭ в ацетоне, с помощью которых можно создавать тонкие защитные покрытия и композиты со свойствами аналогичными политетрафторэтилену (ПТФЭ), известному также как тефлон или фторопласт-4 [6, 7]. В проведенных нами исследованиях [8, 9] установлено, что использование растворов теломеров ТФЭ в ацетоне, в сочетании с предварительной химической активацией полиэфирной ткани и механическим (“стирающим”) воздействием на фторполимерную пленку, обеспечивает придание полиэфирной ткани высокой ультрагидрофобности.

Цель настоящей работы — осуществление радиационно-химического синтеза теломеров ТФЭ

в растворе хлористого бутила и их использование для придания сверхгидрофобных свойств синтетическим текстильным материалам.

Методика эксперимента

Газообразный ТФЭ, содержащий 0,02 % примесей (дифторметан, трифторэтилен, кислород) и хлористый бутил (1-хлорбутан, C_4H_9Cl) марки “чда” специальной очистке не подвергали. Проводили γ -облучение раствора источником ^{60}Co при комнатной температуре на установке “Гамма-100”, мощность дозы составляла 0,16 Гр/с. Для нанесения покрытия использовали полиэфирную ткань с поверхностной плотностью 180 г/м².

Синтез теломеров ТФЭ проводили в специально сконструированном реакторе по методике, описанной в [10], при избыточном давлении мономера 2 атм. Для поддержания постоянной концентрации ТФЭ периодически проводилось его пополнение. По ходу процесса проводили отбор проб из реактора для анализа продуктов.

Выход образовавшегося теломера определяли гравиметрически после удаления хлористого бутила из реакционной смеси на вакуумной установке. Содержание повторно нерастворимой доли в сухом продукте определяли после отмывания растворимого теломера ацетоном. Образцы теломеров были исследовали методом элементного анализа на содержание хлора.

ИК-спектры тканых образцов из полиэтилентерефталата регистрировали на спектрометре фирмы “Nicollet” типа “Avatar ESP 360” по методу многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с использованием кристалла селенида цинка с 12-кратным отражением. Разрешение составляло 2 см⁻¹.

Краевые углы смачивания образцов определяли методом проецирования капли на экран. Краевой угол определяли как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела, при этом его отсчитывали от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводили через точку соприкосновения трех фаз [11].

Для оценки гидрофобных свойств поверхности текстильного материала использовали также экспресс-метод, заключающийся в определении времени впитывания капли. Каплю воды наносили на обработанный текстильный материал и по секундомеру определяли время впитывания. Максимальная продолжительность измерения составляла 30 мин.

Водопоглощение тканей определяли в соответствии с ГОСТ 3816-81 ИСО 811-81. Водопоглощение характеризует количество поглощенной материалом воды при непосредственном и полном погружении его в воду [12].

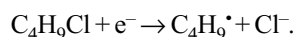
Механическое воздействие на теломерное покрытие представляло собой сложно-напряженное деформирование, которое заключалось в одновременном воздействии вертикальной нормально приложенной нагрузки (440 г/см²) и сдвиговой нагрузки, создаваемой приложением горизонтального усилия. Его практическую реализацию осуществляли с использованием специального прибора для оценки устойчивости окраски к трению ТП-4 [13]. Этот же прибор применяли для оценки долговечности нанесенного покрытия при эксплуатации обработанной ткани. Испытуемый образец натягивали на предметном столике и истирали миткалем, закрепленным на выступающей резиновой пробке. Трение создавали путем движения столика рукояткой на расстоянии 10 см, по 10 раз в прямом и обратном направлении. Общее давление пробки на столик составляло 1 кг.

Результаты и обсуждение

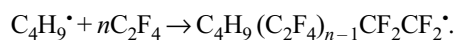
Облучение растворов ТФЭ в хлористом бутиле приводит к иницированию полимеризации и образованию теломеров. Реакция начинается при включении γ -излучения, не имеет индукционного периода и протекает по радикальному механизму, так как введение в исходный раствор ингибитора радикальной полимеризации (2,5-ди-трет-бутилгидрохинон) приводит к подавлению реакции.

Иницирование цепного процесса происходит радикалами, образующимися при радиолизе раствора. По данным [14] радиационно-химический выход радикалов в хлористом бутиле равен 2, а в ТФЭ — 1 на 100 эВ поглощенной энергии. Поэтому при малой концентрации ТФЭ в растворе вклад радикалов ТФЭ на стадии иницирования незначителен. Общая схема протекания радиационно-иницированной теломеризации в хлористом бутиле выглядит следующим образом.

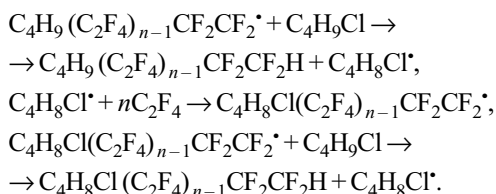
При радиолизе хлористого бутила наиболее вероятным процессом образования радикалов является диссоциативный захват медленных электронов:



Рост цепи:



Передача цепи на растворитель и дальнейший рост цепи:



Обрыв цепи происходит при рекомбинации образующихся радикалов.

Из схемы видно, что инициирование роста цепи осуществляется в основном радикалом $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}\cdot$, который эффективно образуется при передаче цепи через растворитель. Растущим является радикал $\text{R}-\text{CF}_2\cdot$, содержащий группу $\text{CF}_2\cdot$.

Основным продуктом реакции является $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_4)_{n-1}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, с образованием небольших количеств $\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{F}_4)_{n-1}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$.

Аналогичное рассмотрение протекания реакции теломеризации ТФЭ можно провести при инициировании роста цепи атомом хлора. В этом случае основным конечным продуктом также будет $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_4)_{n-1}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, с образованием небольших количеств $\text{Cl}(\text{C}_2\text{F}_4)_{n-1}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$.

На рис. 1 (кривая 1) приведена зависимость изменения концентрации раствора теломеров от длительности облучения при поддержании постоянного давления (2 атм.) ТФЭ (то есть постоянной концентрации мономера в ходе реакции) в реакторе. В условиях, когда давление ТФЭ в реакторе и мощность дозы (скорость инициирования) поддерживаются постоянными, а изменение концентрации телогена незначительно, скорость образования теломера должна быть также постоянна, что и наблюдается на начальной стадии процесса. Затем происходит ускорение реакции, связанное, по-видимому, с увеличением стационарной концентрации растущих цепей по мере накопления теломера в системе. Облучение реакционной смеси приводит к увеличению концентрации более стабильных растущих радикалов из образующихся теломеров.

В результате процесса образуется вязкий коллоидный раствор теломеров. Полное испарение растворителя из реакционной смеси после протекания реакции приводит к получению твердого вещества белого цвета. При его повторном растворении в ацетоне или растворителе, в котором проводили теломеризацию ТФЭ, в раствор переходит только часть продукта — повторно растворимый теломер.

На рис. 1 приведены также зависимости накопления повторно нерастворимого (кривая 2) и растворимого (кривая 3) теломеров ТФЭ по ходу процесса. Видно, что наблюдается практически полное совпадение кинетических кривых накопления

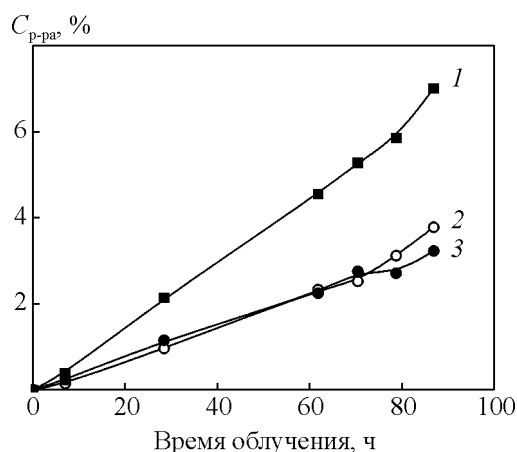


Рис. 1. Зависимость общего выхода теломера (1), повторно нерастворимой (2) и растворимой (3) фракций продукта от времени γ -облучения раствора ТФЭ в хлористом бутиле. Давление ТФЭ в реакторе — 2 атм.

нерастворимого и растворимого теломеров в растворе и лишь при длительности облучения > 70 ч доля нерастворимого теломера несколько превышает долю растворимого.

Следует отметить, что концентрированные растворы теломеров ТФЭ в хлористом бутиле хорошо разбавляются ацетоном или хлористым бутилом до необходимой концентрации.

По содержанию хлора в образцах можно рассчитать среднее значение числа тетрафторэтиленовых звеньев n в теломерах, предполагая, что концевые группы в сумме дают молекулу телогена. Оказалось, что в случае проведения процесса при давлении 2 атм. средняя длина цепи теломера ТФЭ составляет 15 звеньев.

Необходимо отметить, что повышение исходной концентрации ТФЭ в хлористом бутиле при проведении процесса в запаянных ампулах приводит к возрастанию скорости образования нерастворимого теломера и, следовательно, к увеличению его содержания в конечном продукте реакции [15]. Об изменении соотношения скоростей реакций образования растворимого и нерастворимого теломеров свидетельствуют также данные синтеза теломеров ТФЭ в ацетоне в реакторе при повышении давления (и соответственно увеличении концентрации ТФЭ в растворе) [10]. Поэтому при проведении реакции в хлористом бутиле увеличение давления в реакторе более 2 атм. приводит к росту образования доли нерастворимого продукта. Уменьшение давления в реакторе будет приводить к увеличению образования доли растворимого продукта, однако при этом наблюдается снижение общей скорости процесса.

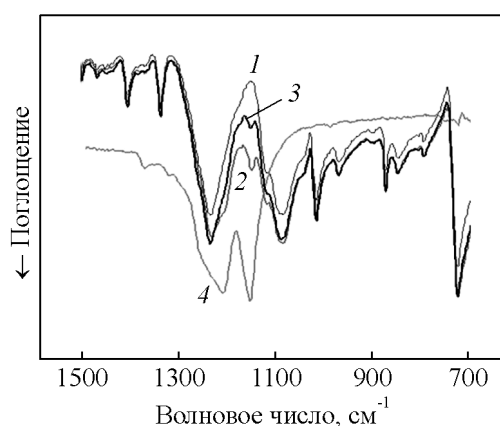


Рис. 2. ИК-спектры (МНПВО) исходной ткани (1), ткани, обработанной растворами теломера в: 2 — ацетоне, 3 — хлористом бутиле; 4 — политетрафторэтилена.

В качестве способа нанесения теломеров ТФЭ на полиэфирную ткань (полиэтилентерефталатная ткань) был использован способ пульверизации. Раствор модификатора наносили на поверхность ткани путем одно-, двух- и трехкратной обработки. После этого образец высушивали на воздухе, затем проводили термообработку при температуре 150°C в течение 3 мин. Количество нанесенного теломера контролировали гравиметрически. Расчет количества нанесенного препарата проводили по отношению к площади поверхности образца.

Учитывая возможность набухания волокнообразующего полимера в органических растворителях, следствием которого могла стать диффузия молекул

теломера во внутренние области волокна, необходимо было экспериментально подтвердить факт осаждения теломеров на поверхности волокнистого материала. Для этого использовали метод ИК-спектроскопии (МНПВО). Результаты спектральных исследований представлены на рис. 2, где приведены фрагменты ИК-спектров поглощения в области 700–1500 см⁻¹. Спектр 1 зарегистрирован для исходной ткани, спектры 2 и 3 — для тканей, обработанных растворами теломеров, синтезированными в ацетоне и хлористом бутиле. Для сравнения приведен спектр ПТФЭ (4). Наиболее интенсивные полосы в спектре ПТФЭ регистрируются в области 1153 и 1208 см⁻¹, они относятся к валентным колебаниям CF₂-групп [16]. Анализ полученных спектральных данных свидетельствует о том, что в спектрах обработанной ткани (2, 3), в отличие от исходной (1), появляется полоса поглощения в области 1153 см⁻¹. Полоса с частотой 1208 см⁻¹ регистрируется в виде плеча к основной линии (1237 см⁻¹), относящейся к колебаниям связей С – С исходной ткани. Эти результаты подтверждают факт образования фторсодержащей пленки на поверхности обработанной ткани.

Концентрация растворов теломеров, синтезированных в хлористом бутиле для обработки тканей, составляла ~ 7%. Для нанесения покрытий методом пульверизации теломеры были разбавлены хлористым бутилом до концентрации 1,5%. Покрытие, полученное на основе теломеров ТФЭ из хлористого бутила, характеризуется достаточно высокими гидрофобными свойствами (табл. 1). Видно, что значения краевого угла смачивания (Θ) до механического

Таблица 1

Характеристики полиэфирной ткани, обработанной раствором теломеров ТФЭ, синтезированным в хлористом бутиле

Вид обработки	Удельное поверхностное содержание препарата, г/м ²	Краевой угол смачивания, Θ, град.		Время впитывания водяной капли, мин.	
		до МВ	после МВ	до МВ	После МВ
Исходная ткань	—	—	—	< 0,03	< 0,03
Однократная	0,94	127	132	> 60	> 60
Двукратная	1,28	129	135	> 60	> 60
Трехкратная	2,29	130	137	> 60	> 60

МВ — механическое воздействие.

Таблица 2

Характеристики полиэфирной ткани, обработанной раствором теломеров ТФЭ, синтезированным в хлористом бутиле и разбавленном ацетоном

Вид обработки	Удельное поверхностное содержание препарата, г/м ²	Краевой угол смачивания, Θ, град.		Время впитывания водяной капли, мин.	
		до МВ	после МВ	до МВ	после МВ
Исходная ткань	—	—	—	< 0,03	< 0,03
Однократная	0,53	134	137	5	> 60
Двукратная	1,43	131	136	> 60	> 60
Трехкратная	2,56	130	134	> 60	> 60

(истирающего) воздействия на ткань составляют 127 – 130 град. Истирающее воздействие приводит к увеличению степени гидрофобности покрытия, значения краевого угла смачивания достигают 132 – 137 град. Такое возрастание степени гидрофобности ткани после истирающего воздействия наблюдали и ранее при использовании теломеров ТФЭ, полученных в растворе ацетона [8, 9]. Предполагается, что при механическом воздействии, происходит удаление части непрочного нанесенных теломеров и более равномерное их распределение по всей поверхности ткани. В результате образуется значительно более равномерное покрытие, повторяющее неровности микрорельефа ткани, что способствует усилению эффекта водоотталкивания. По-видимому, истирающее воздействие обеспечивает упорядочение структуры покрытия из фторполимера, а возможно, и усиление его взаимодействия с тканью.

Однако возникли сложности в достижении высокой равномерности покрытия и низкого удельного поверхностного содержания гидрофобизатора. Не удалось получить покрытия с удельным поверхностным содержанием препарата менее 0,94 г/м².

Для уменьшения поверхностного содержания теломеров на ткани было проведено разбавление исходного препарата, синтезированного в хлористом бутиле, ацетоном. Это позволило получить покрытия с удельным поверхностным содержанием препарата 0,53 г/м² (табл. 2). Видно, что при использовании в качестве разбавителя ацетона краевые углы смачивания составляют 131 – 137 град., что близко к значениям, полученным при разбавлении исходного раствора хлористым бутилом (табл. 1 и 2). При удельном содержании препарата 0,53 г/м² после приложения механического воздействия выявлено возрастание времени удержания капли с 5 минут до времени, превышающего 30 мин. Таким образом, в этом случае деформационное воздействие позволило значительно увеличить время удержания капли на поверхности и повысить угол смачивания материала.

Были определены характеристики водопоглощения полиэфирной ткани, обработанной растворами теломеров ТФЭ, синтезированными в хлористом бутиле и далее разбавленными ацетоном (табл. 3) и хлористым бутилом (табл. 4) до концентрации ~1,5%. Из приведенных данных следует, что обработка ткани растворами теломеров приводит к уменьшению водопоглощения (13 – 20%) по сравнению с необработанной тканью (38%).

Следует отметить, что однократное (а в некоторых случаях и двукратное) нанесение раствора теломеров с помощью пульверизатора на ткань не всегда приводит к равномерному распределению гидрофобиза-

Таблица 3

Значение показателя водопоглощения для полиэфирной ткани, обработанной раствором теломеров ТФЭ, синтезированным в хлористом бутиле и разбавленном ацетоном

Вид обработки	Удельное поверхностное содержание препарата, г/м ²	Водопоглощение, %
Исходная ткань	—	38,0
Однократная	0,53	49,0
Двукратная	1,43	4,9
Трехкратная	2,56	20,0

Таблица 4

Значение показателя водопоглощения для полиэфирной ткани, обработанной раствором теломеров ТФЭ, синтезированным в хлористом бутиле и разбавленном хлористым бутилом

Вид обработки	Удельное поверхностное содержание препарата, г/м ²	Водопоглощение, %
Исходная ткань	—	38,0
Однократная	0,94	17,6
Двукратная	1,28	18,3
Трехкратная	2,29	13,0

тора на ткани. С этим, видимо, могут быть связаны значения показателей водопоглощения при однократной и двукратной обработке раствором теломеров ТФЭ, разбавленным хлористым бутилом — 49,0 и 4,9% (табл. 3). По-видимому, однократное нанесение гидрофобизатора на ткань обеспечивает очень малое его поверхностное содержание, и формируемое защитное покрытие на ткани в этих случаях обладает местными дефектами. Увеличение водопоглощения при малом нанесении на ткань модификатора, по сравнению с исходной тканью, может служить косвенным подтверждением того, что нанесенная пленка не является сплошной, и часть воды задерживается под образовавшимся покрытием после испытания. При оптимальном содержании и распределении препарата на поверхности ткани достигнуто весьма низкое водопоглощение — 4,9%. Довольно большая средняя величина водопоглощения, составляющая 13 – 20%, может быть обусловлена недостаточной адгезией фторполимера к материалу текстильной подложки, связанной с природой концевых групп молекул теломера.

На следующем этапе исследования были проведены испытания тканей, обработанных теломерами, в эксплуатационных условиях средней интенсивности. Образцы тканей подвергали 100 истирающим циклам, 5 стиркам при стандартных условиях с моющим средством [13] и 5 химчисткам в перхлорате с добавлением усилителя химической чистки. Устойчивость эффекта гидрофобности определяли по

Сравнительная устойчивость эффекта гидрофобности к эксплуатационным воздействиям

Число звеньев ТФЭ, <i>n</i>	Краевой угол смачивания, Θ, исходн., град	Краевой угол смачивания, Θ, град., после			Водопоглощение, %
		истирания	стирок	химчисток	
5 – 6 (ацетон)	129 ± 3	131 ± 3	128 ± 3	132 ± 3	18,0
12 – 15 (C ₄ H ₉ Cl + ацетон)	130 ± 3	134 ± 3	128 ± 3	130 ± 3	4,9
12 – 15 (C ₄ H ₉ Cl)	130 ± 3	137 ± 3	123 ± 3	136 ± 3	13,0
Nuva ТТН	132 ± 4	117 ± 4	108 ± 5	126 ± 5	12,0

краевому углу смачивания ткани после эксплуатационного воздействия. Полученные результаты приведены в табл. 5. Для сравнения приведены также аналогичные результаты испытания для высокоэффективного фторсодержащего препарата Nuva ТТН швейцарской фирмы Clariant, используемого в промышленности. Из табл. 5 следует, что эффект гидрофобности, достигнутый за счет образования на поверхности полиэфирных волокон теломерного покрытия, в отличие от полученного при использовании препарата Nuva ТТН, не ухудшается при эксплуатационных воздействиях средней интенсивности. Это важное преимущество способа гидрофобизации с использованием теломеров связано, по видимому, с упорядочением структуры покрытия при эксплуатационных воздействиях. Отметим еще одно преимущество использования синтезированных теломеров — отсутствие в формируемой ими защитной пленке следов ПАВ, которые содержатся на ткани, обработанной дисперсией препарата Nuva ТТН, что обеспечивает снижение способности к сухому загрязнению ткани [1], гидрофобизированной новым способом.

Выводы

1. Синтезированы теломеры ТФЭ в растворе хлористого бутила с использованием радиационно-химического способа инициирования реакции.

2. Осуществлено модифицирование поверхности полиэфирной ткани теломерами ТФЭ, синтезированными в хлористом бутиле, для придания ей сверхгидрофобных свойств.

3. Модифицирующие покрытия, полученные из теломеров, характеризуются более высокой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям по сравнению с покрытиями из высокоэффективного фторсодержащего препарата Nuva ТТН, применяемого в промышленности.

Авторы выражают благодарность А.Л. Виллемсону и В.А. Сканцевой (ОАО “ГалоПолимер”) за любезно предоставленный тетрафторэтилен, а также сотрудникам аналитического центра

коллективного пользования ИПХФ РАН за проведение элементного анализа образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №13-03-00398).

Литература

1. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Т. 3. М.: РосЗИТЛП, 2001, 298 с.
2. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974, 416 с.
3. Волков В.А. Коллоидная химия. М.: МГТУ, 2001, 640 с.
4. Martin J.W., Smithwick M.M., Braune B.M., Hoekstra P.F., Muir D.C.G., Mabury S.A. Identification of Long-Chain Perfluorinated Acids in Biota from the Canadian Arctic. *Environmental Science and Technology*, 2004, v. 38, no. 2, p. 373 – 380.
5. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития. *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2008, т. 52, № 3, с. 7 – 12.
6. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. Фтортеломеры алкилкетонев, способы их получения (варианты) и способ получения покрытий на их основе. Патент РФ 2381237, 2010.
7. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Сахаров С.Г. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий. *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2008, т. 52, № 3, с. 66 – 71.
8. Пророкова Н.П., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Никитин Л.Н. Перспективные технологии гидро- и олеофобизации текстильных материалов. *Химическая технология*, 2010, № 4, с. 213 – 224.
9. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Хорев А.В., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Большаков А.И., Кичигина Г.А. Придание полиэфирным текстильным материалам высокой гидрофобности обработкой их раствором теломеров тетрафторэтилена. *Химические волокна*. 2010, № 2, с. 25 – 30.
10. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. Радиационный синтез теломеров при постоянной концентрации тетрафторэтилена в ацетоне. *Химия высоких энергий*. 2009, т. 43, № 6, с. 512 – 515.

11. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под ред. Ю.Г.Фролова, А. Гродского. М.: Химия, 1986, 216 с.
12. Лабораторный практикум по текстильному материаловедению. Под ред. Г.Н. Кукина. М.: Легкая индустрия, 1974, 390 с.
13. Красители для текстильной промышленности. Под ред. А.Л. Бяльского, В.В. Карпова. М.: Химия, 1971, 312 с.
14. Пшежецкий Л.Я., Котов А.Г., Милянчук В.К., и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, 480 с.
15. Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Куц П.П., Большаков А.И. Радиационная теломеризация тетрафторэтилена в растворе хлористого бутила. Химия высоких энергий, 2011, т. 45, № 1, с. 51 – 56.
16. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, 472 с.

Статья поступила в редакцию 21.05.2012 г.

Кирюхин Дмитрий Павлович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка, Московская обл.), доктор химических наук, заведующий лабораторией, специалист в области радиационной химии, криохимии, синтеза и использования фторполимеров. E-mail: kir@icp.ac.ru.

Пророкова Наталия Петровна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, (г. Иваново), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области модификации синтетических волокон, физикохимии поверхности, использования фторполимеров. E-mail: npp@isc-ras.ru.

Кумеева Татьяна Юрьевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, (г. Иваново), кандидат технических наук, младший научный сотрудник, специалист в области модификации синтетических волокон, физикохимии поверхности, использования фторполимеров. E-mail: tyk@isc-ras.ru.

Кичигина Галина Анатольевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка, Московская обл.), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области радиационной химии, криохимии, синтеза и использования фторполимеров. E-mail: kichigina@yandex.ru.

Большаков Александр Иванович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка, Московская обл.), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области радиационной химии, криохимии, синтеза и использования фторполимеров. E-mail: kir@icp.ac.ru.

Куц Павел Прокофьевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка, Московская обл.), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области радиационной химии, криохимии, синтеза и использования фторполимеров. E-mail: kpp@icp.ac.ru.

Бузник Вячеслав Михайлович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка, Московская обл.), академик РАН, главный научный сотрудник. Специалист в области неорганических материалов, фторполимерного материаловедения, радиоспектроскопии твердого тела, инновационной реализации научно-технических разработок. E-mail: bouzник@ngs.ru.