

**СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
РАДИАЦИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ТЕЛОМЕРОВ  
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В КАРБОГАЛЕ**

<sup>1</sup>Кичигина Г.А.\*, <sup>1</sup>Куш П.П., <sup>1</sup>Кiryukhin Д.П.,  
<sup>2</sup>Василец В.Н., <sup>1</sup>Кабачков Е.Н., <sup>1</sup>Шульга Ю.М.

<sup>1</sup>*Федеральный исследовательский центр проблем  
химической физики и медицинской химии РАН*  
<sup>2</sup>*Филиал Федерального исследовательского центра  
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

\*kga@icp.ac.ru

*Методом радиационно-инициированной теломеризации тетрафторэтилена в карбогале получены новые перфторированные теломеры. Проведено исследование влияния исходной концентрации мономера в карбогале на свойства теломеров методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что фрагменты молекул карбогала входят в состав теломеров в качестве концевых групп. Установлено, что от исходной концентрации тетрафторэтилена зависят теплофизические (температуры и энтальпии фазовых переходов и плавления) и структурные характеристики теломеров. Получены гидрофобные покрытия алюмоборосиликатной стеклоткани, краевые углы смачивания которых достигают 147°.*

**Ключевые слова:** тетрафторэтилен, теломер, гамма-излучение, гидрофобизация, ДСК, ИК-спектроскопия.

**STRUCTURE AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF RADIATION-SYNTHESIZED  
TETRAFLUOROETHYLENE TELOMERS IN FLUTEC PP3**

<sup>1</sup>Kichigina G.A., <sup>1</sup>Kushch P.P., <sup>1</sup>Kiryukhin D.P., <sup>2</sup>Vasilets V.N., <sup>1</sup>Kabachkov E.N., <sup>1</sup>Shulga Yu.M.

<sup>1</sup>*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS*  
<sup>2</sup>*Branch of Semenov Federal Chemical Physics Research Center RAS*

*New perfluorinated telomers have been obtained by radiation-induced telomerization of tetrafluoroethylene in Flutec PP3. The effect of the initial monomer concentration in Flutec PP3 on their properties was studied by IR spectroscopy and differential scanning calorimetry. It was shown that fragments of carbogal molecules are included in the composition of telomeres as end groups. It has been established that the thermophysical (temperatures and enthalpies of phase transitions and melting) and structural characteristics of telomers depend on the initial concentration of tetrafluoroethylene. Hydrophobic coatings of aluminoborosilicate glass fabric were obtained, the contact angles of which reach 147°.*

**Keywords:** tetrafluoroethylene telomers, radiation synthesis, hydrophobization, DSC, IR spectroscopy.

**Введение**

Теломеризация тетрафторэтилена (ТФЭ), инициированная различными способами, подробно исследована в ряде работ [1]. В результате процесса радиационно-инициированной теломеризации получены теломеры с общей формулой  $R_1(CF_2CF_2)_nR_2$ , где состав концевых групп  $R_1$  и  $R_2$  определяется растворителем, в котором проводится синтез. Ранее были получены и исследованы свойства (термостабильность, растворимость, молекулярное и морфологическое строение и др.) теломеров ТФЭ в ацетоне, этилацетате, хлорсодержащих растворителях, фторированных растворителях, хлорсиланах [2–5]. Эффективность процесса радиационной теломеризации и длина цепи теломеров зависит от ряда параметров: концентрации и растворимости мономера в растворителе, дозы облучения, химической природы

растворителя. Ряд теломеров успешно применен для создания гидрофобных покрытий различных материалов (ткань, стеклоткань, высокопористые керамические материалы и др.), имеющих краевые углы смачивания 125–140° [6–8]. Накопленный экспериментальный материал позволяет сделать вывод, что концевые группы теломеров ТФЭ, содержащие кислород и водород, в частности, гидроксильные группы, существенно снижают гидрофобность покрытия. Исходя из этого, особый интерес вызывает радиационный синтез в перфторированных растворителях, поскольку позволяет получить перфторированные теломеры, наиболее близкие по свойствам к высокомолекулярному политетрафторэтилену (ПТФЭ), обладающему высокой гидрофобностью. Важно отметить, что все синтезированные теломеры, представляющие собой коллоидные растворы, позволяют применять традиционные жидкофазные технологии при создании покрытий и композиционных материалов.

Целью работы был радиационно-химический синтез перфторированных теломеров, изучение кинетики процесса, молекулярного строения и теплофизических свойств полученных теломеров, а также изучение влияния исходной концентрации ТФЭ на эти свойства. В качестве растворителя использован перфтор-1,3-диметилциклогексан.

### Экспериментальная часть

Для радиационного синтеза теломеров тетрафторэтилена были использованы тетрафторэтилен ( $C_2F_4$ , ТФЭ) и карбогал (перфтор-1,3-диметилциклогексан,  $C_8F_{16}$ ) производства ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината». Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~ 5 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77 К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению  $\gamma$ -лучами  $^{60}Co$  на УНУ «Гамма-100», мощность дозы облучения 3,2 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в растворах теломеров составляла ~ 0,06–1,0 ± 0,02 моль/л. Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Ошибка измерений не превышала ± 0,5 %.

ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) образцов сухих теломеров регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 400–4000  $cm^{-1}$  на ИК – Фурье-спектрометре «Perkin Elmer Spectrum Two» с приставкой НПВО.

Кривые ДСК регистрировали с использованием прибора «DSC 822» («Mettler-Toledo», Испания). Образцы весом 7–10 мг помещали в алюминиевую ампулу, находящуюся в процессе измерения в атмосфере аргона при потоке 50 мл/мин. Тепловыделение измеряли в диапазоне температур от –20 до +400 °С при скорости нагрева 5 °С в мин.

Краевые углы смачивания водой измерялись на приборе OCA 20 (Data Physics Instruments GmbH, Германия) при комнатной температуре по методу Юнга-Лапласа.

Для получения гидрофобных покрытий использованы растворы теломеров ТФЭ в карбогале, полученные при концентрациях ТФЭ 0,06, 0,2 и 0,33 моль/л. В качестве подложки применяли стандартную алюмоборосиликатную стеклоткань размером 5 x 5 см с простейшим тканым переплетением (размер волокон и межволоконных полостей стеклоткани составляет 6–9 мкм). Образцы исходной стеклоткани были подвергнуты прогреву при 450–470 °С, отмыты водным раствором аммиака и высушены при 120 °С для удаления технического замазливателя. Нанесение растворов теломеров на образцы стеклоткани проводилось методом окунания. Обработка образцов включала следующие операции: погружение образца в раствор теломера (30–40 с) и сушка при 70 °С (40 мин) для удаления растворителя. Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически. Концентрация пропиточных растворов составляла ~0,35–1,80 мас. %.

### Результаты и обсуждение

На *рис. 1* приведены зависимости выхода теломера в карбогале от дозы облучения при концентрации ТФЭ ~0,80 моль/л. Процесс протекает очень эффективно, для полной конверсии мономера достаточно дозы облучения 2 кГр. Отметим, что с такими скоростями процессы теломеризации протекают только во фторсодержащих растворителях, в частности, во фреонах 114В2 и 113. Одной из возможных причин такого эффективного протекания процесса теломеризации ТФЭ во фторированных растворителях является более высокая растворимость мономера в телогене, которая на порядок выше, чем в ацетоне.

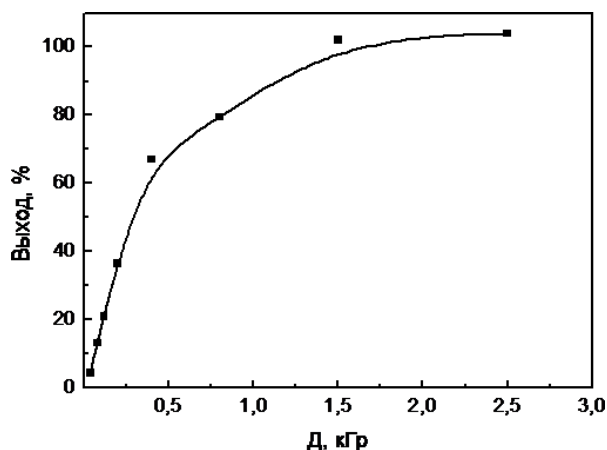


Рис. 1. Зависимость выхода теломера ТФЭ, полученного в карбогале от дозы облучения при концентрации ТФЭ 0,8 моль/л

При проведении процесса в ацетоне и хлорсодержащих растворителях требуемая доза облучения выше на порядок. Изучение зависимости выхода теломера от концентрации мономера при фиксированной дозе облучения показало, что при дозе облучения 0,9 кГр и концентрации ТФЭ от 0,4 до 1,03 моль/л выход теломера меняется незначительно в интервале 70–80 %.

Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Их вязкость и длина цепи (молекулярная масса) теломеров определяются исходной концентрацией ТФЭ. Удаление растворителя из раствора приводит к образованию белого порошка, который и был использован для регистрации ИК-спектров поглощения и кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Молекулярное строение теломеров было изучено методом ИК-спектроскопии, получены ИК-спектры теломеров, синтезированных при различных исходных концентрациях ТФЭ ( $C_{\text{ТФЭ}}$ ). На рис. 2 приведены спектры перфторированного теломера, полученного в карбогале (2) и для сравнения – спектр промышленного политетрафторэтилена (ПТФЭ) (1).

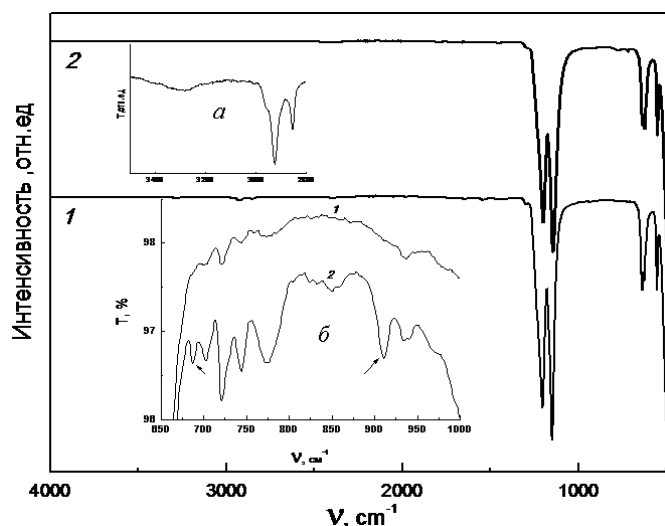


Рис. 2. ИК-спектры ПТФЭ (1) и теломера ТФЭ в карбогале (2).  
На вставках – фрагменты спектров в увеличенном масштабе

ИК-спектры ПТФЭ хорошо изучены [9]. Самые интенсивные полосы обусловлены симметричным ( $1206 \text{ см}^{-1}$ ) и антисимметричным ( $1151 \text{ см}^{-1}$ ) валентными колебаниями связей С–F (рис. 2, кривая 1). В низкочастотной области спектра располагаются полосы поглощения деформационных ( $555 \text{ см}^{-1}$ ), веерных ( $639 \text{ см}^{-1}$ ) и маятниковых ( $516 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний  $\text{CF}_2$ - групп. ИК спектр теломера (рис. 1, кривая 2) в целом идентичен спектру ПТФЭ, но есть ряд отличий. В спектре теломера отсутствуют двойные связи  $\text{C}=\text{C}$ , которые в исследуемом ПТФЭ проявляются в виде пиков при  $1650$ ,  $1712$  и  $1741 \text{ см}^{-1}$ . В высокочастотной области в спектре ПТФЭ (рис. 2, вставка а) регистрируются валентные колебания связей О–Н ( $3283 \text{ см}^{-1}$ ) и С–Н ( $2924$  и  $2854 \text{ см}^{-1}$ ), которые отсутствуют в спектре теломера. В качестве образца ПТФЭ была использована лента РТФЕ (НМН, Германия), которая, вероятно, содержала примесь углеводородов на поверхности. Отсутствие колебаний связей О–Н в теломере позволяет предположить, что он

будет эффективным гидрофобизатором. В подтверждение этого заключения можно привести следующие доводы. Теломеры с концевыми ацетоновыми, OH и NH<sub>2</sub> группами, по данным ИК-спектров, в большей или меньшей степени содержали OH-группы. Их максимальное количество естественно регистрировалось в теломерах, полученных во фреоне 113 с добавлением этанола [3]. Использование их в качестве гидрофобизаторов стеклоткани [6], пористых керамических материалов [8] позволяет получить покрытия с краевыми углами смачивания 110–115°. При применении теломеров с NH<sub>2</sub> и ацетоновыми концевыми группами краевые углы смачивания достигали 140°.

В низкочастотной области ИК спектров никаких различий в положении пиков теломера и ПТФЭ не наблюдается. Однако в случае дублета 638–626 см<sup>-1</sup> наблюдается перераспределение интенсивностей. Ранее в литературе отмечалось, что интенсивности пиков в этом дублете меняются в соответствии с кристаллическими переходами от 19 к 30 °С [10], а именно интенсивность компоненты при 638 см<sup>-1</sup> уменьшается, а интенсивность компоненты при 626 см<sup>-1</sup> увеличивается с ростом температуры. На основании этих наблюдений пики при 638 и 626 см<sup>-1</sup> связывают с характерными для ПТФЭ спиралью 13<sub>6</sub> и 15<sub>7</sub>, соответственно [11]. Изучение спектров теломеров, полученных при разных C<sub>ТФЭ</sub> в карбогале, показало, что какая-то корреляция отношения интенсивностей полос I<sub>626</sub>/I<sub>638</sub> от концентрации ТФЭ отсутствует, т. е. соотношение концентраций спиралей C(13<sub>6</sub>)/C(15<sub>7</sub>) в теломере зависит от многих параметров, а не только от C<sub>ТФЭ</sub>.

Наиболее показательной областью спектра, где наблюдаются различия в ИК-спектрах теломера и ПТФЭ, а также просматривается зависимость от концентрации ТФЭ в карбогале является диапазон частот 600–1000 см<sup>-1</sup> (рис. 2, вставка б). В спектре теломера появляются дополнительные полосы, которых нет в спектре ПТФЭ. Для их отнесения было проведено сравнение со спектром карбогала (рис. 3б), в котором проводился синтез. В спектре образца теломера регистрируются дополнительные полосы при 912 и 687 см<sup>-1</sup>, они соответствуют полосам 909 и 686 см<sup>-1</sup> в спектре карбогала (рис. 3б). Исходя из этого можно полагать, что полосы 912 и 687 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям концевых групп теломера, они незначительно смещены по частоте на 2–4 см<sup>-1</sup> по сравнению с карбогалом, что свидетельствует о вхождении фрагментов молекулы растворителя в состав теломера.

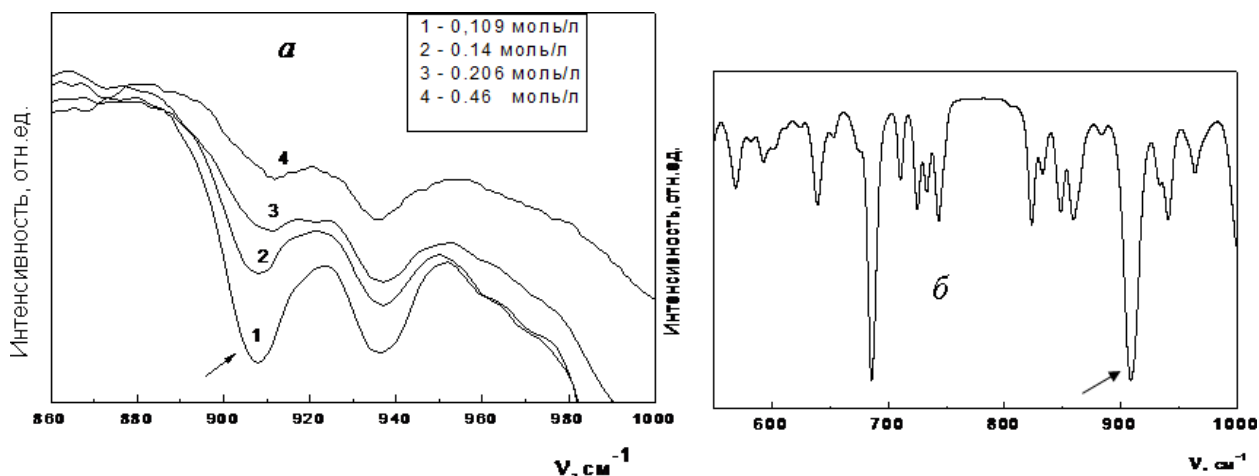


Рис. 3. ИК-спектры теломеров ТФЭ, полученного в карбогале (а) при разных концентрациях ТФЭ и карбогала (б).

Очевидно, что интенсивность полос концевых групп зависит от длины цепи теломера, которая определяется, главным образом, концентрацией ТФЭ. На рис. 3 приведен фрагмент спектра теломера, полученного при разных концентрациях ТФЭ. С уменьшением концентрации мономера уменьшается длина цепи и растет интенсивность ИК-полос концевых групп (кривые 1 и 4, рис. 3а). Это является дополнительным свидетельством того, что они связаны с наличием фрагментов молекулы карбогала и подтверждением факта вхождения его молекул в состав полученных теломеров, состоящих только из углерода и фтора.

Концентрация ТФЭ оказывает более существенное влияние на длину цепи теломеров, а не на их молекулярное строение, что должно отражаться на их теплофизических свойствах. Были проведены исследования теплофизических свойств полученных теломеров. На рис. 4 представлены кривые ДСК ПТФЭ и теломеров ТФЭ в карбогале при различных C<sub>ТФЭ</sub>. По своей форме эти кривые аналогичны. На начальном участке кривой наблюдаются два низкотемпературных эндотермических пика при 19 и 30 °С, обозначенные T<sub>мкр.1</sub> и T<sub>мкр.2</sub>, соответственно.

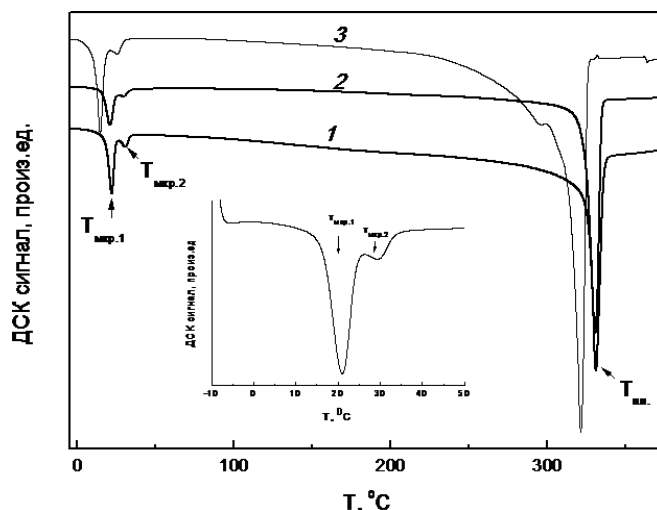


Рис. 4. ДСК кривые ПТФЭ (1) теломера, полученного в карбогале при концентрации ТФЭ 0,46 (2) и 0,078 (3) моль/л

Оба эти пика обусловлены переходом из более совершенной в менее совершенную кристаллическую структуру. Ниже 19 °С повторяющееся звено состоит из 6 витков и 13 групп CF<sub>2</sub>, спираль укладывается в триклинную решетку. В диапазоне 19–30 °С спираль раскручивается и состоит из 7 витков и 15 групп CF<sub>2</sub>, образуя гексагональную упаковку. Выше 30 °С спираль становится нерегулярно закрученной, но вплоть до температуры плавления в кристаллической области сохраняется гексагональная упаковка цепи. Эти фазовые переходы, как отмечалось ранее, находят отражение и в ИК-спектрах.

В табл. 1 приведены значения T<sub>мкр.1</sub>, T<sub>мкр.2</sub> для теломеров, полученных при разных концентрациях ТФЭ. Видно, что с увеличением C<sub>ТФЭ</sub> температуры этих переходов растут. Высокотемпературный эндотермический пик в области 330 °С, обусловленный плавлением полимера, обозначен как T<sub>пл.</sub> (рис. 4, табл. 1). С ростом концентрации ТФЭ растет температура плавления в интервале 321–331 °С, что свидетельствует о том, что образующиеся теломеры имеют различную длину цепи, которая увеличивается с увеличением исходной концентрации ТФЭ.

Таблица 1

Теплофизические свойства теломеров ТФЭ в карбогале

№ образца	C <sub>ТФЭ</sub> , моль/л	T <sub>мкр.1</sub> , °С	T <sub>мкр.2</sub> , °С	ΔH <sub>мкр.</sub> , Дж/г	T <sub>пл.</sub> , °С	ΔH <sub>пл.</sub> , Дж/г	T <sub>пл.1</sub> , °С
1	0,46	21,2	29,6	9,4	331	68,2	
2	0,205	19,4	28,5	9,3	328	72,2	
3	0,18	17,2	27,0	8,4	325	67,0	
4	0,14	15,2	25,3	7,0	323	61,0	
5	0,109	15,1	25,6	7,0	322	71,9	296
6	0,078	14,5	25,4	6,6	321	67,8	296
7*	ПТФЭ	23,3	30,6	5,0	329	36,2	

\*ПТФЭ – лента РТФЭ (НМН, Германия)

Следует отметить также, что ДСК кривые теломера при C<sub>ТФЭ</sub>=0,46 моль/л и ПТФЭ практически идентичны, что свидетельствует об образовании достаточно высокомолекулярного продукта, имеющего узкое молекулярно-массовое распределение. Для образцов (№ 5, № 6), полученных при малых концентрациях ТФЭ, наблюдается второй пик плавления при 296 °С (табл. 1, рис. 4, кривая 3), который связан, по-видимому, с тем, что образуются теломеры с достаточно широким молекулярно-массовым распределением, содержащие значительное количество молекул с малой длиной цепи.

Суммарная энтальпия (ΔH<sub>мкр.</sub>) низкотемпературных фазовых переходов также монотонно растет с ростом C<sub>ТФЭ</sub>, тогда как энтальпия плавления (ΔH<sub>пл.</sub>) меняется в интервале 61–72 Дж/г для всех изученных образцов. Известно, что степень кристалличности ПТФЭ (x<sub>c</sub>) можно оценить по формуле:

$$x_c = (\Delta H_{пл.} / \Delta H_{пл. \text{ равн.}}) \times 100 \%$$

где  $\Delta H_{\text{пл.равн.}}$  – равновесная теплота плавления ПТФЭ со 100 %-ной кристалличностью, которая составляет 82 Дж/г. Тогда, если полагать, что для изучаемых теломеров также можно использовать эту формулу, степень кристалличности наших образцов довольно высокая – 74–88 %.

Как отмечалось во введении, синтез перфторированных теломеров предполагает их дальнейшее использование для получения покрытий с высокой степенью гидрофобности. В данной работе в качестве подложки использовали алюмоборосиликатную стеклоткань, на которой ранее были получены покрытия с использованием теломеров ТФЭ с другими концевыми группами. В качестве гидрофобизатора применены растворы теломеров ТФЭ в карбогале, имеющие разную длину цепи, полученные при концентрациях ТФЭ 0,06, 0,2 и 0,33 моль/л. Концентрации растворов для пропитки, полученных при таких условиях, составляют 0,35, 1,1 и 1,8 мас. %, соответственно. Измеренные краевые углы смачивания стеклоткани, полученные для растворов теломеров с концентрацией ТФЭ 0,06 и 0,2 моль/л не превышают 125,5–128,7° (рис. 5а). Вполне вероятно, что при малой концентрации пропиточного раствора (0,35 мас. %) наносится недостаточное количество теломера, привес образцов не превышает 1,8 % и необходимо увеличить количество пропиток.

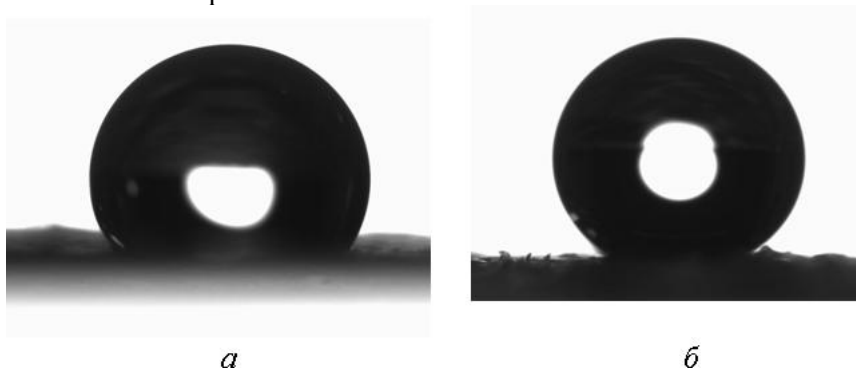


Рис. 5. Краевые углы смачивания стеклоткани, обработанной теломерами ТФЭ в карбогале при концентрации ТФЭ 0,06 (а) и 0,3 (б) моль/л

Ранее для пропитки использовали растворы с концентрацией 3,0–4,0 мас. % и гидрофобные покрытия удавалось получить при нанесении не менее 4,5–5,0 % теломеров. Возможно также, что при такой малой концентрации ТФЭ (0,06 моль/л) образуются теломеры с малой длиной цепи, а для получения качественного покрытия длина цепи теломеров должна быть ~15–50 звеньев ТФЭ. Для раствора (1,8 мас. %), полученного при концентрации ТФЭ 0,33 моль/л, краевой угол смачивания достигает 147,4° (рис. 5б). В работе [6] максимальные краевые углы (143°) смачивания стеклоткани были получены при применении теломеров ТФЭ с концевыми аминогруппами, синтезированными в бинарном растворителе фреон 113+аммиак, а минимальные (114°) для теломеров с гидроксильными группами.

### Выводы

Анализ полученных результатов позволяет сделать ряд выводов. Исследована кинетика радиационно-инициированной теломеризации тетрафторэтилена в карбогале, получены новые перфторированные теломеры ТФЭ. Подробное изучение ИК-спектров подтверждает наличие фрагментов молекул карбогала в составе полученных перфторированных теломеров. Исходная концентрация ТФЭ, при которой проводился синтез, оказывает существенное влияние на теплофизические и структурные характеристики получаемых теломеров. С увеличением  $C_{\text{ТФЭ}}$  растет длина цепи (молекулярная масса) теломеров и повышаются температуры фазовых переходов  $T_{\text{мкр.1}}$ ,  $T_{\text{мкр.2}}$  и  $T_{\text{пл.}}$ . Теломеры ТФЭ, полученные при  $C_{\text{ТФЭ}}=0,46$  моль/л, по своим характеристикам близки к ПТФЭ. Использование перфторированных теломеров ТФЭ показало, что они являются эффективными гидрофобизаторами и позволяют получить гидрофобное покрытие стеклоткани с краевым углом смачивания выше 147°.

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119032690060-9, АААА-А18-118112290069-6) с использованием УНУ «Гамма-100» и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

**Библиография**

1. Ameduri B., Boutevin B. Well Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. Amsterdam-Boston-Heidelberg-London-New York: Elsevier, 2004. 480 p.
2. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Бузник В.М. Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Томск: НТЛ, 2017. 600 с.
3. Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Я. Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена во фреоне 113 с функциональными концевыми гидроксильными и аминогруппами // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52, № 1. С. 38–43.
4. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена в хлорсиланах и их использование для модифицирования алюмоборосиликатной стеклоткани // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51, № 2. С. 103–108.
5. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Курявый В.Г., Бузник В.М. Радиационно-химический синтез и свойства теломеров тетрафторэтилена во фторсодержащих растворителях // Известия АН. Серия химическая. 2013. № 7. С. 1659–1665.
6. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. Влияние химической активации алюмоборосиликатной стеклоткани на процесс ее гидрофобизации радиационно-синтезированными теломерами тетрафторэтилена // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54, № 5. С. 387–393.
7. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Coatings based on tetrafluoroethylene telomeres synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 139. P. 105–485.
8. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. Гидрофобизация пористых керамических материалов на основе кварцевых волокон растворами теломеров тетрафторэтилена // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 2. С. 214–221.
9. Krimm S. Infrared Spectra of High Polymers. Berlin: Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Springer, 1960. 303 p.
10. Василец В.Н., Шульга Ю.М., Иржак А.В., Мележик А.В., Ткачев А.Г. Структура и теплофизические характеристики композитов политетрафторэтилена с малослойными графеновыми нанопластинками // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53, № 4. С. 274–279.
11. Quarti C., Milani A., Castiglioni C. Ab Initio Calculation of the IR Spectrum of PTFE: Helical Symmetry and Defects // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117, N 2. P. 706–718.