

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР «ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ (ГИПХ)»

На правах рукописи

**БАЗАНОВА ОЛЬГА СЕРГЕЕВНА**

**ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ  
ДИАЦИЛПЕРОКСИДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ  
ПОЛИМЕРОВ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель –  
доктор химических наук,  
профессор Барабанов  
Валерий Георгиевич

Санкт-Петербург  
2024 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....                                                              | 4  |
| ВВЕДЕНИЕ.....                                                                                   | 5  |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....                                                                | 14 |
| 1.1 Структура и свойства ионообменных мембран .....                                             | 14 |
| 1.2 Синтез перфторированных мономеров и сополимеров для получения ионообменных мембран .....    | 19 |
| 1.3 Инициирование сополимеризации, свойства пероксидов – инициаторов процесса.....              | 27 |
| 1.4 Основные представители диацилпероксидов, используемые при сополимеризации фторолефинов..... | 33 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....                                                          | 45 |
| 2.1 Синтез ПФДАП .....                                                                          | 45 |
| 2.2 Термическое разложение ПФДАП.....                                                           | 50 |
| 2.3 Расход стабильного радикала $\alpha, \alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила.....       | 51 |
| 2.4 Определение состава продуктов термического разложения ПФДАП .....                           | 51 |
| 2.5 Растворимость ТФЭ в реакционной массе .....                                                 | 52 |
| 2.6 Инициирование сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 .....                                   | 53 |
| 2.7 Определение состава сополимера (эквивалентной массы).....                                   | 56 |
| 2.8 Определение показателя текучести расплава сополимера .....                                  | 57 |
| 2.9 Получение ИОМ методом полива из раствора сополимера .....                                   | 58 |
| ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....                                                            | 61 |
| 3.1 Исследование синтеза ПФДАП .....                                                            | 62 |
| 3.2 Анализ и идентификация ПФДАП.....                                                           | 69 |
| 3.3 Термическое разложение диацилпероксидов .....                                               | 72 |
| 3.4 Исследование состава продуктов термического разложения ПФДАП.....                           | 85 |
| 3.5 Исследование иницирующей способности ПФДАП.....                                             | 87 |
| 3.6 Выбор растворителя для синтеза ПФДАП и получения Ф-4СФ .....                                | 94 |
| 3.7 Инициирование сополимеризации ТФЭ и ФС-141 .....                                            | 96 |

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.8 Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси ..... | 101 |
| 3.9 Получение и свойства ИОМ на основе исследуемых ПФДАП.....        | 104 |
| ВЫВОДЫ .....                                                         | 108 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....                                               | 110 |

## ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

## ПФП – перфторированные полимеры

ИОМ – ионообменные мембраны

ТЭ – топливный элемент

## ПФДАП - перфтордиацилпероксиды

ТФЭ - тетрафторэтилен

ФС-141 - перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторид

Ф-4СФ – фторсополимер тетрафторэтилена и мономера ФС-141

R-113 - 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан

МД-46 - перфторметилдиэтиламин

РС-316 - гексафтордихлорциклобутан

# ОГФП – окись гексафторпропилена

ПФДПП - бисперфтордипропионилпероксид

ПФБП - бисперфтор-п-бутилпероксид

ПФБЛП - бисперфторбензоилпероксид

ДАП-6 - бисперфтор-2,5,8-триметил-3,6,9-триоксадодеканоилпероксид

ДАП-Ц - бисперфторциклогексаноилпероксид

ФС-41 - фторсульфонилдифторацетилфторид

ФС-101 - 2-трифторметил -5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил  
фторид

ФС-161 - 2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфторокта-  
ноил фторид

ФС-221 - 2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9-триоксаперфтор-ундеканоил фторид

ДАП-101 - бис-(2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил)  
пероксид

ДАП-161 - бис-(2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтор-октаноил) пероксид

ДАП-221 - бис-(2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9 триокса-  
перфторундеканоил)пероксид

ДМФА – диметилформамид

ДФПГ -  $\alpha, \alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразил

ТЭА - триэтиламин

МФ-4СК – мембрана перфторированная типа Nafion®

ПАВ – поверхностно-активное вещество

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Разработка мембранных технологий синтеза и разделения веществ – одно из приоритетных направлений развития современной науки и техники во всем мире. Среди большого числа мембранных материалов наиболее востребованы ионообменные мембраны (ИОМ), получаемые на основе перфторированных полимеров (ПФП) [1]. **Актуальность** работ по получению мембранообразующих полимеров связана с востребованностью отечественных мембранных материалов, отличающихся не только устойчивостью при использовании в агрессивных средах, но и высокой избирательностью к переносу ионов, низким электрическим сопротивлением и высокой механической прочностью. Свойства ИОМ определяют их широкое использование для разделения и очистки различных газов и жидкостей, в химическом и электрохимическом синтезах, для процессов водоочистки и др. [2 - 5]. Но одним из самых перспективных направлений является применение ИОМ для изготовления эффективных источников тока (топливных элементов (ТЭ)). Применение ТЭ на основе ИОМ способствует существенному уменьшению негативного воздействия на окружающую среду вследствие сокращения использования в энергетике и на транспорте распространенных минерально-сырьевых ресурсов.

Большинство ионселективных мембран для ТЭ формируют из ПФП, получаемых в результате сополимеризации фторолефинов, чаще всего тетрафторэтилена (ТФЭ), и различных перфторвиниловых эфиров. Сополимеризация фторолефинов – это радикальный процесс, который осуществляется различными способами, среди которых следует выделить синтез сополимеров в растворе в присутствии инициаторов. В качестве инициаторов используются фторсодержащие или перфторированные пероксиды. Наличие в структуре пероксида атомов фтора позволяет значительно расширить рабочий температурный режим использования инициатора в процессах сополимеризации [6]. Создание новых перфторированных инициаторов является одним из наиболее востребованных направлений развития производства сополимеров, которое

позволяло бы получать перфторполимеры и ИОМ на их основе с улучшенными физико-механическими свойствами [7, 8].

Химия фторсодержащих пероксидов начала активно развиваться только в 80-е годы прошлого столетия, в основном, в США [9, 10] и Японии [11]. В нашей стране работам по синтезу и изучению свойств фторпероксидов уделялось мало внимания, частично они отражены в обзорах [12, 13] и в монографии [14].

В промышленности для производства фторполимеров применяют перфтордиацилпероксиды (ПФДАП). В литературе имеются сообщения о синтезе ПФДАП и об использовании их в качестве инициаторов полимеризации фторолефинов [15 - 19]. Известно, что ПФДАП способны инициировать полимеризацию при относительно низких температурах ( $\sim 20 \div 50$  °C).

При разработке новых инициаторов синтеза перфторированных сополимеров имеет смысл учитывать следующие особенности:

- в связи со взрывоопасностью пероксидов, условиями их транспортировки и хранения, является целесообразным организация производства ПФДАП-инициатора в месте его использования;
- в процессе получения нового инициатора желательно применение легкодоступного сырья, например, промежуточных продуктов производства перфторсополимера, для синтеза которого предназначен разрабатываемый инициатор.

Следует подчеркнуть, что кинетика термического разложения, а также свойства ПФДАП, в том числе реакционная способность в процессах радикальной сополимеризации, пока изучены недостаточно. Исследования факторов, влияющих на проведение реакции с использованием новых инициаторов с учетом выбора оптимальных условий среды, является не только **важной научной задачей**, но и имеет большое **практическое значение**. Это касается также выбора подходящих растворителей для проведения сополимеризации при необходимости отказа от наиболее употребимых для данных процессов растворителей, таких как 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан (R-113). R-113 является одним из промышленных фторсодержащих растворителей, производство которого во всем мире запрещено Монреальским протоколом как вещества, разрушающего озоновый слой [20].

Таким образом, разработка новых альтернативных ПФДАП, а также выбор растворителя для реакции сополимеризации ТФЭ с перфторвиниловыми эфирами является перспективным направлением совершенствования промышленного производства ПФП и ИОМ на их основе.

**Степень разработанности темы исследования.** В России в настоящее время получение и разработка ПФП и ИОМ на их основе находится в основном на стадии создания пилотных установок. При этом отсутствует производство перфторированных инициаторов и, как следствие, сведений о свойствах и исследованиях термодинамических параметров распада ПФДАП недостаточно. С другой стороны, направления по производству ИОМ с применением в качестве инициаторов ПФДАП интенсивно развиваются в зарубежных компаниях и научно-исследовательских институтах, при этом информация о результатах исследований малодоступна. Поэтому, представленная работа по разработке, исследованию и применению новых инициаторов сополимеризации, в случае организации промышленного производства, поможет решить проблему дефицита и ограниченного применения ПФП и ИОМ на их основе в Российской Федерации.

Исходя из вышесказанного, **целью настоящей работы является:**

- разработать условия синтеза и получить сополимер ТФЭ и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (мономера ФС-141), используя в качестве инициаторов сополимеризации в растворе новые ПФДАП с идентичным сополимеру строением перфторуглеродного скелета;
- выбрать оптимальный озоносберегающий растворитель (взамен озоноопасного растворителя R-113), используемый как при синтезе ПФДАП, так и при сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141;
- изучить основные закономерности и оптимизировать условия сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе с использованием новых инициаторов и растворителя.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы и решались следующие **задачи:**

1. синтезировать перфтордиацилпероксиды из промежуточных продуктов и отходов производства мономера ФС-141, подтвердить их строение и изучить их свойства;

2. провести подбор оптимального фторсодержащего озоноберегающего растворителя, общего при проведении синтеза перфтордиацилпероксидов и при сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе;

3. изучить основные закономерности и определить технологические параметры сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе с использованием оптимальных инициаторов и озоноберегающего растворителя взамен бис-(перфторциклогексаноил)пероксида и хладона R-113.

**Научная новизна.** В соответствии с поставленными задачами:

1. Впервые синтезирован ряд ПФДАП линейно-разветвленного строения из промежуточных продуктов синтеза мономера ФС-141: бис-(2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил)пероксид (ДАП-101), бис-(2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноил)пероксид (ДАП-161), бис-(2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9-триоксаперфторундеканоил)пероксид (ДАП-221);

2. Определены характеристики полученных ПФДАП, необходимые для использования их в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе. Установлена возможность замены ранее применяемых в качестве инициаторов пероксидов на полученные впервые в процессе синтеза сополимера ТФЭ и мономера ФС-141;

3. Впервые в качестве растворителей для синтеза ПФДАП и сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 использовали перфторметилдиэтиламин (МД-46) и гексафтордихлорциклобутан (РС-316), изучена растворимость ТФЭ в выбранных растворителях, доказано отсутствие влияния растворителей на свойства ПФДАП и сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 (сополимера Ф-4СФ). Изучена скорость разложения новых перфторпероксидов при различных температурах в предложенных озоноберегающих растворителях. Произведен выбор оптимального растворителя, отвечающего требованиям проведения

сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 взамен запрещенного к применению озоноразрушающего R-113.

4. Изучены основные закономерности сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 с использованием новых инициаторов и растворителей. Определены технологические параметры сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе с использованием новых иницирующих систем и озоноберегающих растворителей.

**Практическая значимость работы.** Процесс получения сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 реализован на пилотной установке АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)». Получена партия сополимера Ф-4СФ в соответствии с госконтрактом «Разработка технологии получения мембранно-каталитических полимерных материалов и систем» № 02.523.12.3022 от 02.09.2008.

**Методология и методы исследования.** Методология исследования включает в себя последовательные этапы научно-исследовательских, теоретических и экспериментальных работ:

- 1) Синтез ПФДАП из промежуточных продуктов производства мономера ФС-141;
- 2) Идентификация полученных ПФДАП с помощью химических и спектральных методов анализа;
- 3) Исследование иницирующих свойств полученных ПФДАП;
- 4) Исследование возможности использования новых ПФДАП в качестве инициаторов в технологии получения фторсополимера Ф-4СФ;
- 5) Оптимизация метода синтеза ПФДАП и сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141, с использованием новых растворителей, заменяющих озоноразрушающий R-113.

Полученные ПФДАП исследуются с помощью химических методов анализа для определения функциональных (пероксидных) групп и спектральных методов анализа, включая ИК и ЯМР-спектроскопию, для определения структуры перфторуглеродного скелета.

**Положения, выносимые на защиту:**

- впервые синтезированы и идентифицированы ПФДАП линейно-разветвленного строения:

бис-(2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил)пероксид (ДАП-101),

бис-(2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноил) пероксид (ДАП-161),

бис-(2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9-триоксаперфторундеcanoил)пероксид (ДАП-221);

- впервые полученные ПФДАП, имеющие аналогичное с сополимером Ф-4СФ строение, могут быть синтезированы из промежуточных продуктов одной из стадий общего производства сополимера ТФЭ и мономера ФС-141;

- использование новых ПФДАП в качестве инициаторов радикального процесса сополимеризации позволяет получить сополимер ТФЭ и мономера ФС-141 и ионообменные мембраны на его основе с улучшенными свойствами и подходящие для производства топливных элементов.

**Личный вклад автора.** Автор принимал непосредственное активное участие во всех этапах выполнения работы: от постановки цели и задач, поиска и анализа литературы, до выполнения экспериментальной части, синтеза и характеристики образцов, обработки и анализа полученных данных, обсуждения результатов, формулировки выводов по работе и подготовки материала для публикации.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность представленных экспериментальных результатов основывается на использовании современного оборудования и стандартных методик анализа (ГОСТ) для идентификации и определения свойств ПФДАП, а также на проведении и сравнении параллельных измерений свойств различными методами. Результаты согласуются между собой и с подобными данными, имеющимися в открытых источниках информации.

Полученные в работе результаты опубликованы в высокоцитируемых журналах ВАК и Chemical Abstracts и представлены в ряде патентов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях различного уровня в виде стендовых докладов:

1. XI Всероссийская конференция «Химия фтора» (Москва, ИНЭОС РАН, 2016 г.);
2. Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, ИНЭОС РАН, 2017 г.);
3. Межотраслевая научно - техническая конференции на тему: «Роль электрохимии в развитии энергетики страны» (Севастополь, СГУ, 2018 г.);
4. V Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, СПбГИКиТ, 2018 г.);
5. IV Международная конференция «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» (Санкт-Петербург, СПбГУПТД, 2018 г.);
6. Всероссийская научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии и перспективы применения фторорганических продуктов» (к 100-летию ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург, 2019 г.).

По материалам диссертации опубликованы 8 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, и получены 2 патента:

1. Базанова, О. С. Кинетика сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор (3, 6-диокса-4-метил-7-октен) сульфонилфторидом / О. С. Базанова, А. С. Одинокоев, Л. Ф. Соколов, Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов, С. В. Тимофеев // Журнал прикладной химии. – 2009. - Т. 82. - Вып.1. - с.113-116.
2. Базанова, О. С. Стадия инициирования процесса сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор (3, 6-диокса-4-метил-7-октен) сульфонилфторидом / О. С. Базанова, А. С. Одинокоев, Л. Ф. Соколов, Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов, В. В. Корнилов // Фторные заметки. – 2010. - № 6 (73). - с. 5-6.

3. Базанова, О. С. Синтез перфтордиацилперекисей и кинетика их термического разложения. Фторсодержащие мембранно-каталитические полимерные материалы и системы / О. С. Базанова, Л. Ф. Соколов, Б. Н. Максимов // Фторные заметки. – 2010. - № 6 (73). - с. 3-4.

4. Базанова, О. С. Фторопласт Ф-4СФ – синтез, свойства, применение / О. С. Базанова, А.С. Одинокоев, Л. Ф. Соколов, Б. Н. Максимов, В. В. Корнилов // Фторные заметки. – 2011. - № 2 (75). - с. 1-2.

5. Базанова, О. С. Влияние растворителей на сополимеризацию тетрафторэтилена и перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида / О. С. Базанова, А. С. Одинокоев, Л. Ф. Соколов, В. Г. Барабанов, Б. Н. Максимов // Фторные заметки. – 2013. - № 3 (88). - с. 7-8.

6. Базанова, О.С. Применение перфторсульфонилпероксидов в производстве сульфосодержащего фторсополимера для ионообменных мембран / О. С. Базанова, А.С. Одинокоев, Н.В. Пеганова, В.Г.Барабанов // Известия СПбГИ (ТУ). - 2019. - № 48(74). - с. 84-90.

7. Базанова, О.С. Применение перфторметилсульфонилпероксидов в производстве фторполимеров Ф-4СФ и ионообменных мембран на их основе / О.С. Базанова, А.С. Одинокоев, Н.В. Пеганова // Химические волокна. – 2019. – №2. – с. 22-29.

8. Базанова, О.С. Способы получения фторсульфонилперфторвиниловых эфиров / О.С. Базанова, А.С. Одинокоев, Е.В. Ирисова, В.Г. Барабанов // Фторные заметки. – 2024. - № 1 (152). - с. 3-4.

9. Способ получения перфторированного сополимера с сульфогруппами: пат. 2412208 Российская Федерация : МПК С 08 F 214/00, С 08 F 2/04, С 08 F 2/06 / Базанова О. С., Одинокоев А. С., Соколов Л. Ф., Максимов Б. Н., Барабанов В. Г., Лютикова Е. К. ; заявитель и патентообладатель - ФГУП «РНИЦ «Прикладная химия» (СПб). - 2009126836/04 ; заявл. 13.07.2009; опубл. 20.02.2011.

10. Способ получения перфторированного сополимера с сульфогруппами: пат. 2412948 Российская Федерация : МПК С 08 F 2/06, С 08 F

14/26, С 08 F 214/26, С 08 F 14/18 / Базанова О. С., Одинокоев А. С., Соколов Л. Ф., Максимов Б. Н., Барабанов В. Г. ; заявитель и патентообладатель ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» (СПб). - 2009134581/05; заявл. 15.09.2009; опубл. 27.02.2011.

Работа выполнена в АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)» (г. Санкт-Петербург) в рамках государственного контракта по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России до 2022 года» «Разработка технологии получения мембранно-каталитических полимерных материалов и систем» № 02.523.12.3022 от 02.09.2008 г.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Структура и свойства ионообменных мембран

Одним из наиболее приоритетных направлений развития современной науки и техники в мире является разработка мембранных технологий синтеза и разделения веществ. В связи с этим ионообменные мембраны (ИОМ) приобретают все более важное значение при разработке энергосберегающих и экологически чистых технологий. ИОМ представляют из себя пленку или пластину, изготовленную из ионообменного полимера, которая служит для разделения различных фаз. Свойства ИОМ позволяют ей управлять процессами массопереноса между разделяемыми фазами под действием приложенного силового поля. ИОМ, благодаря своим уникальным свойствам, находят широкое применение в современной промышленности:

- производство хлора и гидроксида натрия электролизом поваренной соли;
- получение водорода электролизом воды;
- в нефтехимическом синтезе ИОМ эффективно заменяют кислотные катализаторы, выступая, как собственно катализаторы, так и как носители для металлов переменной валентности;
- в установках очистки сточных вод и др.

Наиболее важной областью применения ИОМ является использование их для изготовления эффективных источников тока – топливных элементов. ТЭ считаются будущим мировой водородной энергетики благодаря своей эффективности и экологической безопасности [21, 22]. ТЭ – это химический источник тока, длительная и непрерывная работа которого обеспечивается постоянным подводом к электродам новых порций реагентов и отводу продуктов реакции [23]. Благодаря этому происходит прямое преобразование химической энергии в электрическую. Электрохимический способ преобразования энергии позволяет оптимально удовлетворять потребности в электроэнергии, а также обеспечивать простоту эксплуатации и надежность энергетических аппаратов. Кроме того, в электрохимических устройствах химическая энергия преобразуется в электрическую, минуя промежуточную стадию получения тепла, их КПД и

теоретически, и практически выше, чем у теплоэнергетических установок. Поэтому ТЭ – это продукт высоких технологий, являющийся перспективным направлением современной энергетики.

Типичная схема ячейки работающего ТЭ приведена на рисунке 1.1:

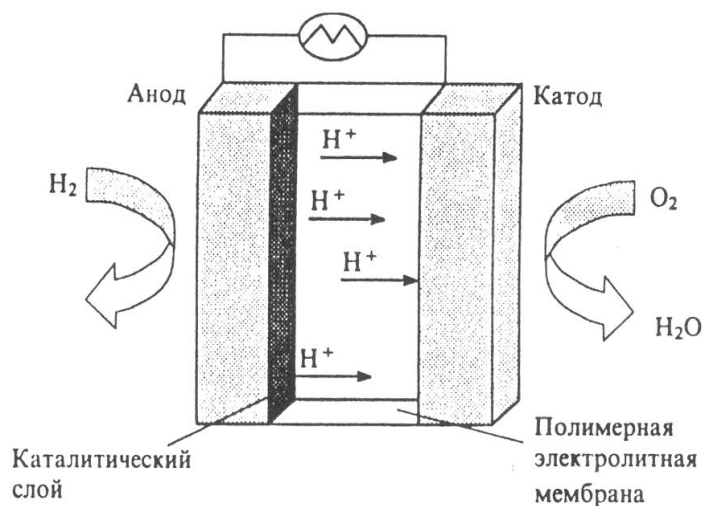


Рисунок 1.1 - Схема ячейки работающего топливного элемента  
 На аноде:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ; На катоде:  $0,5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ;  
 Суммарно:  $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + Q_1 + Q_2$   
 где  $Q_1$  – электрическая энергия,  $Q_2$  – тепловая энергия.

Чаще всего в ТЭ в качестве топлива используется получаемый из различных источников водород, а в качестве окислителя – кислород или воздух [23]. ТЭ являются уникальными источниками тока современной энергетики, поскольку не имеют себе равных по широте применений (радиоэлектроника, транспорт, малая и средняя стационарная энергетика, устройства специального назначения), по величинам установочной мощности (от микроватт до мегаватт), по видам используемых топлив (водород, жидкие углеводороды и другие источники водорода). Уже созданы ТЭ, для которых конверсия химической энергии в электрическую превышает 60 %, а совокупная конверсия в электрическую и термическую более 80 %.

Применение ТЭ позволяет снизить зависимость от обычных топлив на основе ископаемых (уголь, нефть, газ и т.п.) и уменьшить вредное воздействие на окружающую среду.

Мировой рынок ТЭ находится на подъеме. По экспертным оценкам в 2022 году объем продаж топливных элементов составил 89000 штук общей мощностью 2490 MW по данным Fuel Cell Industry Review 2022 [24]; скорость роста – до 25 % в год. Приблизительно 50 % рынка приходится на Северную Америку (США, Канада). Наиболее быстрые темпы развития производства ТЭ показывают страны тихоокеанского региона (Китай, Япония, Южная Корея). Наилучших результатов в разработке и производстве ИОМ для ТЭ добились такие известные корпорации, как: Du Pont (США), Solvay (Бельгия), Asahi Glass (Япония), FuMA-Tech (Германия) и другие.

Среди большого числа ИОМ важнейшее значение имеют перфторированные мембраны. Фтор – элемент, способный заместить практически любое число атомов водорода в органической молекуле. Это объясняется высокой прочностью связи C-F, энергия которой составляет 116 ккал/моль, что значительно выше энергии других связей C-Gal (например, энергия связи C-Cl 78 ккал/моль). Физические и химические свойства частично фторированных соединений мало изменяются по сравнению с их водородсодержащими аналогами, в то время как физические свойства и реакционная способность перфторированных аналогов резко отличаются от соответствующих характеристик углеводородных аналогов, вследствие чрезвычайно низких величин межмолекулярного взаимодействия. Поэтому, по сравнению с водородсодержащими мембранами отличительными особенностями перфторированных мембран являются:

- высокая химическая и термическая стойкость за счет большей прочности C-F – связей по сравнению с C-H – связями [25, 26];
- высокая избирательность к переносу катионов;
- низкое электрическое сопротивление, высокая механическая прочность.

Особенности технологии получения, а также структура, условия функционирования и долговечность перфторированных полимерных протонпроводящих мембран описаны в литературе [27 - 40].

Полимеры для перфторированных ИОМ чаще всего имеют в своем составе радикалы с различным количеством фторуглеродных групп, на концах которых имеются функциональные ионообменные группы, как правило, кислотные. Ими могут карбоксильные, фосфатные или сульфогруппы [41]. По способности к диссоциации предпочтительнее последние (по сравнению с фосфатными и карбоксильными). Протоны сульфогрупп могут замещаться на ионы, содержащиеся в контактирующих с мембраной растворах. При этом также имеет значение структура органического фрагмента, с которым связана сульфогруппа [23]. Если рассмотреть наиболее распространенные структуры (водородсодержащие алифатические или ароматические и перфторированные), то протонная проводимость ИОМ убывает в ряду перфторированные группы > водородсодержащие (ароматические) > водородсодержащие (алифатические) группы. Это можно объяснить тем, что непосредственно в работе ИОМ, в результате проводимости через нее протонов, ухудшается химическая стойкость мембраны (протоны в той или иной степени разрушают внутренние химические связи). Самыми уязвимыми в этом случае оказываются алифатические структуры. Мембраны с ароматическим скелетом более прочны за счет наличия сопряженных двойных связей, а перфторированные ИОМ в представленном ряду самые прочные за счет C-F связей, и протонная проводимость этих ИОМ имеет максимальное значение. Таким образом, для применения в качестве ИОМ наилучшими свойствами обладают содержащие функциональные сульфокислотные группы перфторированные полимерные системы. Схема синтеза перфторированных сульфокатионных мембран описана в работах [42-44].

На рисунке 1.2 представлена внутренняя структура протонпроводящей мембраны. В ней благодаря фазовому разделению между исходной гидрофобной полимерной цепью и связанными с ней гидрофильными сульфокислотными группами формируются содержащие воду каналы. Перенос протонов осуществляется по этим каналам, в которых молекулы воды либо связаны с кислотными группами, либо заполняют пространство каналов [31, 32].

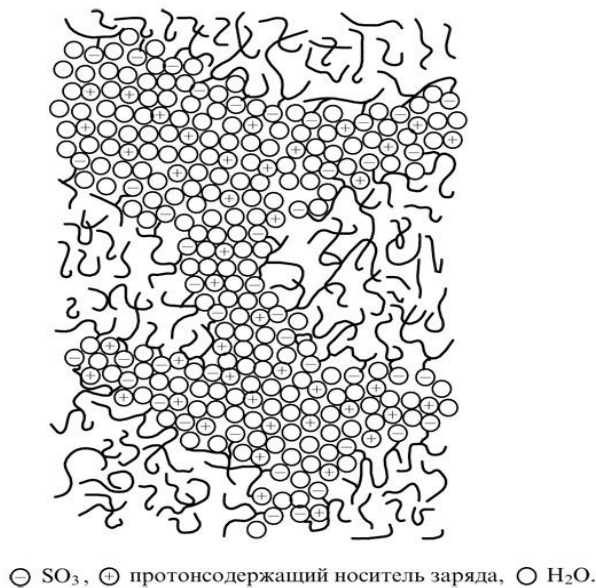


Рисунок 1.2 - Микроструктура протонпроводящей мембраны

Основные свойства мембран - механическая прочность и проводимость. Механические свойства (прочность мембраны) определяются эластичностью гидрофобной перфторированной основы полимера. Проводимость – наличием гидрофильных функциональных групп [45]. Чем больше концентрация функциональных групп, тем выше протонная проводимость мембраны, и чем длиннее фторуглеродный скелет, тем мембрана прочнее. Для использования ИОМ в различных целях необходимо найти оптимальное соотношение этих двух параметров.

В промышленности существуют два основных способа получения мембран:

- 1) поливной - из раствора сополимера с сульфокислотными или сульфощелочными группами с последующим удалением растворителя;
- 2) экструзионный - непосредственно из полимера, содержащего сульфонилфторидные группы, которые в последствии гидролизуют до сульфокислотных групп;

Экструзионные мембраны более прочные, но уступают по протонной проводимости мембранам, полученным поливным способом.

Кроме того, поливные мембраны можно получить любой толщины, варьируя объем раствора сополимера, в то время как экструзионные мембраны толщиной менее 50 мкм получить значительно сложнее [46].

При поливном методе производства мембран в качестве растворителя чаще всего используют изопропиловый спирт, диметилформамид (ДМФА) или диметилсульфоксид (ДМСО).

Процесс получения ИОМ состоит из следующих стадий:

1. Синтез мономеров, содержащих функциональные группы;
2. Сополимеризация синтезированных функциональных мономеров с фторолефинами (чаще всего ТФЭ) с получением соответствующих сополимеров;
3. Изготовление ИОМ из полученных сополимеров.

Каждая из стадий получения ИОМ представляет из себя трудоемкий процесс и осуществляется в несколько этапов.

## **1.2 Синтез перфторированных мономеров и сополимеров для получения ионообменных мембран**

В 1966 г. Американская фирма DuPont разработала и запатентовала первую стабильную перфторированную полимерную протонопроводящую мембрану типа Nafion на основе сополимера ТФЭ и мономера ФС-141. Первоначально область применения этих мембран ограничивалась их использованием в процессе получения хлора и гидроксида натрия при электролизе растворов хлорида натрия. Из них изготавливали перегородки, предотвращающие обратную диффузию веществ в процессе. Сегодня же область применения Nafion намного шире, а разработки перфторированных ИОМ проводятся и рядом других компаний. Например, на мировом рынке предлагают перфторированные ИОМ со сходной структурой Aciplex (Asahi Chemical Company), Flemon (Asahi Glass Company), Dow (Dow Chemical Company) и др. [47]. В нашей стране с 1977 г выпускают аналог «Nafion - протонпроводящие мембраны МФ-4СК [48],[49], являющийся

продуктом сополимеризации мономера ФС-141 и ТФЭ с последующим гидролизом полученного сополимера Ф-4СФ.

Сополимеризация ТФЭ и мономера ФС-141 осуществляется по схеме (рисунок 1.3):

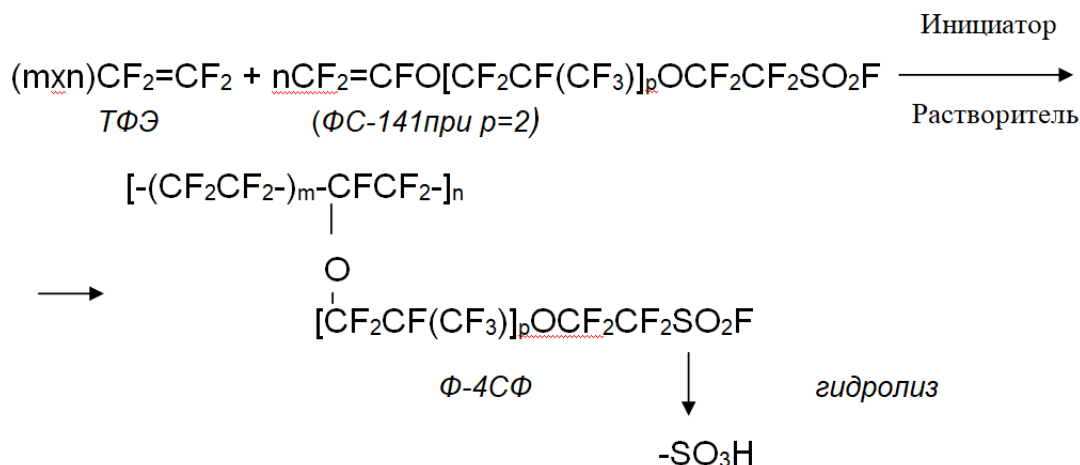


Рисунок 1.3 Сополимеризация ТФЭ и мономера ФС-141

В качестве инициаторов процесса сополимеризации чаще всего используют перфторпропионилпероксид (ПФДПП) и бис-(перфторциклогексаноил)пероксид (ДАП-Ц).

Сополимер Ф-4СФ состоит из основной цепи, длина которой определяется значениями параметров  $m$  и  $n$ , и боковых цепей (параметр  $p$ ). Свойства ИОМ во многом зависят от концентрации функциональных групп (обменной емкости) и эластичности полимерной цепи исходного сополимера, которые можно изменять, варьируя параметры  $m$ ,  $n$  и  $p$  [50]. Для разных мембран длины повторяющихся фрагментов полимерных цепочек различаются. Наилучшими свойствами (например, максимальной протонной проводимостью) обладают мембраны с более гибкими полимерными цепями. Дополнительные преимущества характерны для мембран, в которых функциональные группы сконцентрированы на боковых звеньях. Представления об оптимальной длине боковых звеньев неоднозначны. Так, авторы работы [51] утверждают, что использование мономеров с малыми значениями параметра  $p$  приводит к тому, что в полимере образуются циклы. В то же время в работах [45] и [52] показано, что мембраны с малым параметром  $p$

способны сохранять неплохую проводимость при повышенных температурах (до 130 °С) и удерживать воду.

Чем меньше молекулярная масса сополимера и чем выше его обменная емкость, тем лучше его проводимость [42]. Однако, сополимеры с высокой обменной емкостью способны сильно набухать в растворе или даже растворяться в нем, при этом теряя форму и прочность. В качестве основной характеристики, определяющей состав сополимера используется термин эквивалентная масса (ЭМ) [53]. ЭМ – это средняя молекулярная масса фрагмента сополимера, приходящаяся на одну сульфогруппу, выражающаяся в г/моль. В зависимости от области применения используется сополимер ТФЭ и мономера ФС-141 (сополимер Ф-4СФ) с разной ЭМ. Для производства ИОМ хлорщелочного электролиза используют Ф-4СФ с ЭМ 1100-1200 г/моль, для ИОМ топливных элементов – Ф-4СФ с ЭМ 950-1000 г/моль, для гетерогенных кислотных катализаторов – с ЭМ 850-950 г/моль. ЭМ образующегося сополимера находится в интервале между двумя предельными значениями. Верхнее показывает минимальное содержание ионогенных групп, при котором в мембране реализуется ионная проводимость. Нижний предел обусловлен ухудшением физико–механических свойств полимера из-за его значительного набухания и водопоглощения [23]. По итогам работы планировалось получить с использованием впервые синтезированных ПФДАП фторсополимер Ф-4СФ для ИОМ топливных элементов.

Сополимер Ф-4СФ получают радикальной сополимеризацией в растворе [54 - 57], в массе (без растворителя) [58] и водоэмульсионным способом [59 - 66]. В представленной работе исследуется способ получения фторсополимера Ф-4СФ в растворе. Кинетика этого процесса, в частности, влияние концентрации мономеров и температуры на скорость сополимеризации, исследована в работе [67].

При получении фторсополимера Ф-4СФ требуемого состава в растворе сополимеризацию прекращают при конверсии мономера ФС-141 20-25 % из-за повышения вязкости реакционной массы. После этого непрореагировавший

мономер отделяют, сополимер промывают и сушат. Первоначально образующийся сополимер содержит сульфонилфторидную группу. Это позволяет избежать побочных реакций в процессе сополимеризации, а также при хранении мономера ФС-141. После сополимеризации осуществляют щелочной гидролиз с образованием соли сульфокислоты. Затем следует обработка сополимера неорганической кислотой, в результате чего солевая группа превращается в сульфокислотную. В литературе описан синтез различных по строению перфтормономерных систем с сульфонилфторидными группами, запатентованных различными фирмами [27, 28, 48, 68]. Получаемый сополимер в сульфофторидной форме не токсичен, термостабилен до 300 °С, химическим воздействиям может подвергаться только сульфогруппа. Эквивалентная масса сополимера составляет  $1000 \pm 50$  г/моль. Температура плавления сополимера выше 350 °С, при этом сополимер подвергается термодеструкции. Сополимер набухает в воде (20-40 %), растворяется в смеси вода/этанол при 140 °С. Обменная емкость 0,93 мг-экв/г.

Сополимер ТФЭ с мономером ФС-141 в кислотной форме принадлежит к широкому классу твердых суперкислотных катализаторов. Он представляет собой полимер, который имеет в своей структуре как гидрофобные ( $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  и  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFCF}_2-$ ), так и гидрофильные ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) группы; его суперкислотные свойства связаны с эффектом электронного переноса с перфторуглеродной группы к сульфокислотной группе. Перфторированный сополимер с сульфогруппами Ф-4СФ способен инициировать различные реакции, например, алкилирования, диспропорционирования, этерификации, дегидратации и др. [69].

Используемые в процессе получения мембраны типа Nafion в качестве мономеров ТФЭ и мономер ФС-141 имеют следующие физико-химические свойства:

Тетрафторэтилен – газ,  $T_{\text{кип.}}$  минус 76,5 °С,  $T_{\text{пл.}}$  минус 131,5 °С, горюч, взрывоопасен. В работе концентрация ТФЭ в жидкой фазе реакционной смеси определяется парциальным давлением ТФЭ в реакторе, температурой и составом

реакционной смеси. В промышленных количествах выпускается на «Кирово-Чепецком химическом комбинате им. Б. П. Константинова».

Мономер ФС-141 – жидкость,  $T_{\text{кип.}}$  133,5 °С. В условиях сополимеризации (температура ниже 100 °С), содержание ФС-141 в реакционной массе определяется количеством загрузки в реактор.

Процесс синтеза перфторсульфомономера ФС-141 осуществляется в несколько стадий (рисунок 1.4):

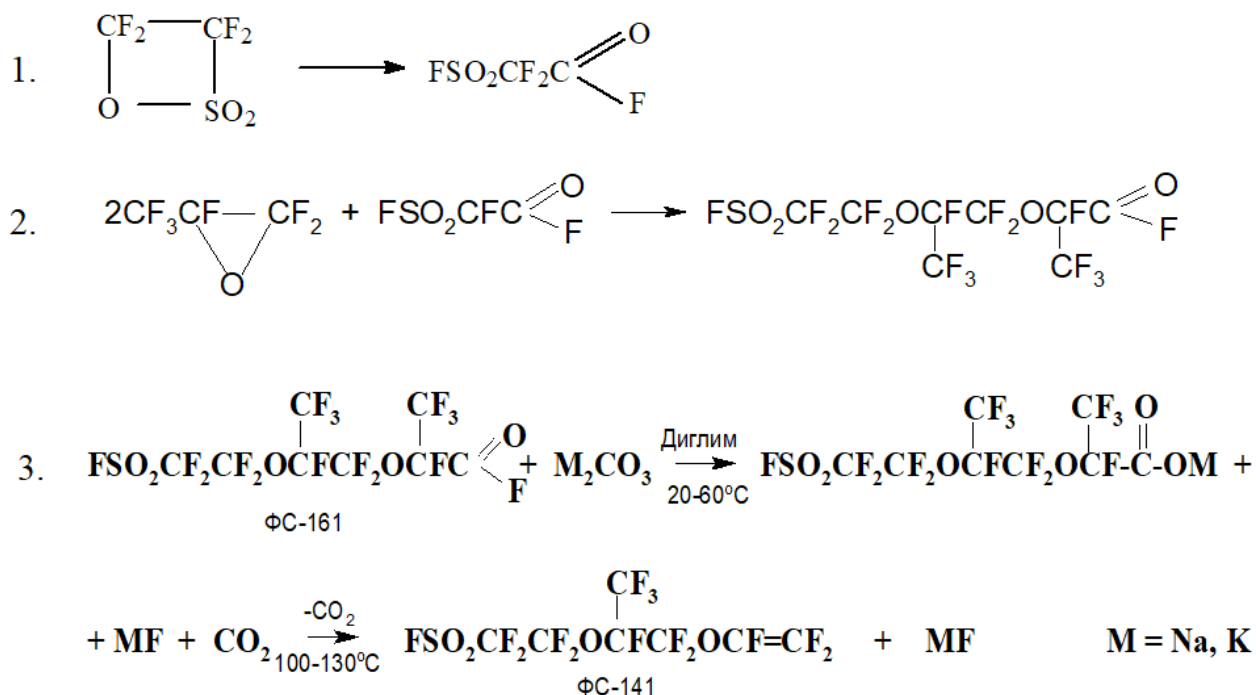


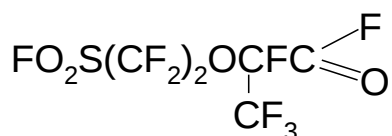
Рисунок 1.4 Синтез мономера ФС-141

1. синтез фторированного бета-сультона (β-сультона), который в свою очередь может быть синтезирован несколькими способами [70-72], и изомеризация его до фторсульфонилдифторацетилфторида (ФС-41):

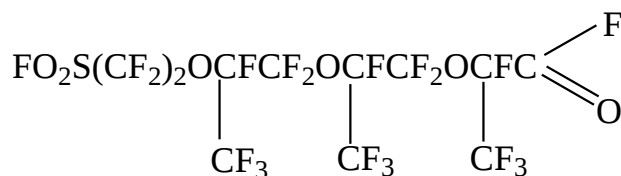
2. синтез 2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноилфторида (ФС-161) взаимодействием фторсульфонилдифторацетилфторида (ФС-41) с двумя молекулами окиси гексафторпропилена (ОГФП) в среде сухого апротонного растворителя в присутствии фторида щелочного металла (цезия, калия и др.) в качестве катализатора [73, 74]:

3. взаимодействие ФС-161 с карбонатом щелочного металла (натрия или калия) в присутствии сухого полярного апротонного растворителя – диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима) (ДГ) при 20-60 °С с последующим пиролизом образовавшейся соли (II) при температуре 100-130 °С. Проведение последней стадии в отсутствие растворителя повышает необходимую температуру пиролиза до 200-220 °С, что снижает выход продукта за счет протекания различных побочных реакций.

Практически во всех случаях синтез фторангидрида ФС-161 сопровождается образованием побочных олигомеров, содержащих продукты присоединения к ФС-41 одной или трех молекул ОГФП (ФС-101 или ФС-221). Эти олигомеры представляют из себя перфторированные сульфосодержащие фторангидриды следующего строения:



2-трифторметил-5-  
сульфонилфторид-3-  
оксаперфторпентаноил фторид  
(ФС-101)



2,5,8-три(трифторметил)-11-  
сульфонилфторид-3,6,9-  
триоксаперфторундеканоил  
фторид (ФС-221)

Количественной характеристикой относительного содержания фторангидрида ФС-161 и примесей служат результаты хроматографического анализа фторорганического слоя, получаемого после окончания процесса олигомеризации.

С целью оптимизации условий синтеза ФС-161 исследовано влияние на выход целевого продукта мольного соотношения между ФС-41 и ОГФП. Мольное соотношение между ФС-41 и ОГФП является одним из основных факторов, определяющих молекулярно-массовое распределение олигомеров во фторорганическом слое. Варьируя их, в качестве основного продукта можно получать, как и фторангидриды ФС-101 и ФС-221, так и целевой фторангидрид.

Всегда приходится иметь дело со смесью фторангидридов, состав которой в известной степени зависит от условий эксперимента. Обычно в качестве примеси в целевом продукте присутствует 5-10 % ФС-101 и 10-20 % ФС-221 (табл. 1.1). ФС-101 является полупродуктом синтеза ФС-161 и может быть возвращен в технологический цикл. Доля примеси фторангидрида ФС-221 (содержащегося в кубовом остатке) увеличивается при недостаточно эффективном перемешивании, быстрой скорости подачи ОГФП и при нарушении нормы температурного режима [75].

Таблица 1.1 - Влияние условий реакции на селективность образования продукта ФС-161 при атмосферном давлении

| № опыта | Мольное соотношение<br>ФС-41 : KF : ОГФП : ДГ | Условия реакции |        | Содержание основных продуктов, % |        |        |
|---------|-----------------------------------------------|-----------------|--------|----------------------------------|--------|--------|
|         |                                               | Т, °С           | τ, час | ФС-101                           | ФС-161 | ФС-221 |
| 1       | 1 : 0,12 : 2 : 0,7                            | 15÷20           | 1,5    | 5                                | 74     | 19     |
| 2       | 1 : 0,12 : 1,9 : 1                            | 15÷20           | 3,5    | 6                                | 78     | 14     |
| 3       | 1 : 0,15 : 1,8 : 0,6                          | 18÷22           | 2      | 8                                | 78     | 13     |
| 4       | 1 : 0,1 : 1,85 : 0,7                          | 18÷22           | 3      | 11                               | 80     | 9      |
| 5       | 1 : 0,12 : 1,8 : 1                            | 5÷10            | 2,5    | 8                                | 76     | 15     |
| 6       | 1 : 0,15 : 1,8 : 1                            | -5 ÷ 5          | 2      | 9                                | 69     | 21     |
| 7       | 1 : 0,1 : 1,8 : 1                             | 25÷40           | 1,5    | 8                                | 67     | 12     |

Процесс получения фторангидрида ФС-161 может быть успешно проведен как при атмосферном давлении в стеклянной аппаратуре, так и в автоклаве при небольшом избыточном давлении ОГФП (0,03 ÷ 0,05) МПа. В ходе экспериментов было установлено, что давление не является определяющим фактором при получении ФС-161.

Оптимальный диапазон температур для синтеза ФС-161 – 15-25 °С. При понижении температуры ( $\leq 0$  °С) прослеживается тенденция к увеличению во

фторорганическом слое доли «тяжелого» олигомера (ФС-221); при повышенных температурах становится заметным конкурирующее влияние побочного процесса – образование низкомолекулярных олигомеров ОГФП (димера и тримера ОГФП) [75].

На основании проведенных исследований в АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)» (г. Санкт-Петербург) разработана технология получения фторангидрида ФС-161 в лабораторных условиях, которая делает возможным получение целевого продукта ФС-161 с выходом не менее 75 % и чистотой не менее 99 % (данные ГЖХ) [76].

Образующиеся при этом в качестве побочных продуктов фторангидриды ФС-101 и ФС-221 (табл. 1.2), а также олигомеры окиси гексафтопропилена, представляют большой интерес по двум причинам. Во-первых, эти фторангидриды можно использовать для синтеза перфторвиниловых эфиров. Во-вторых, дифункциональные соединения такого типа различной молекулярной массы могут служить ценным исходным сырьем для синтеза сополимеров, содержащие звенья тетрафторэтилена. В представленной работе предлагается использовать указанные фторангидриды с соответствующими характеристиками (таблица 1.2) для получения диацилпероксидов, являющихся инициаторами сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 [77].

Таблица 1.2 - Температура кипения сульфосодержащих фторангидридов

| Фторангидрид                                                                                                                               | $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (ФС-101)                                                            | 87-89                            |
| $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O}]\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (ФС-161)      | 138,5-141                        |
| $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-}[\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-}]_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (ФС-221) | 180-182                          |

### 1.3 Иницирование сополимеризации, свойства пероксидов – инициаторов процесса

Сополимеризация соединений, содержащих одну или несколько двойных связей, представляет из себя радикальную реакцию, которая определяется совокупностью элементарных стадий. Процесс сополимеризации можно изобразить следующей схемой (рисунок 1.5):

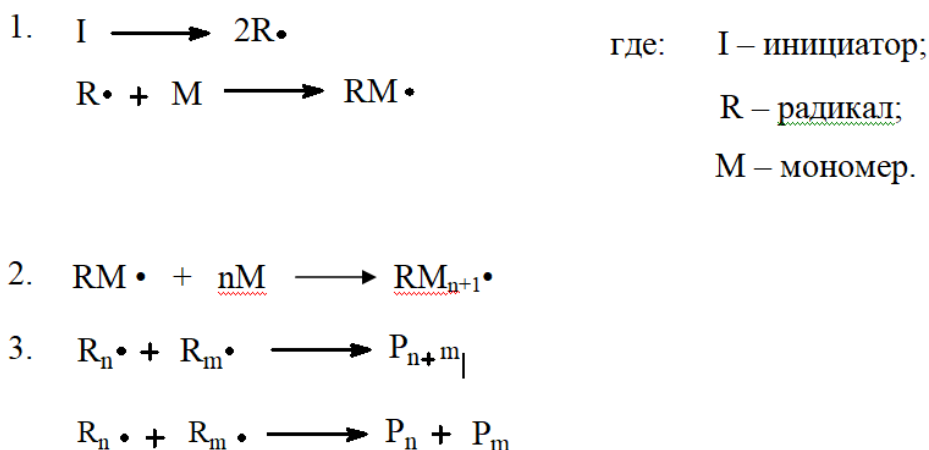


Рисунок 1.5 Схема радикальной сополимеризации

1. Реакция иницирования, состоящая из стадии образования первичных радикалов при разложении пероксидов и стадии взаимодействия образовавшихся радикалов с мономером с образованием растущего радикала.

2. Рост цепи, состоящий в последовательном присоединении к растущему радикалу молекул мономера.

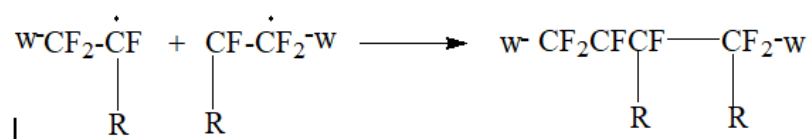
3. Обрыв реакционной цепи, происходящий при взаимодействии двух растущих радикалов и приводящий к образованию конечного продукта – молекул неактивного полимера  $P_n$  и  $P_m$  [78], [79].

Если к радикалу последовательно присоединяются несколько молекул олефина (от 1 до 10 звеньев), то имеет место процесс теломеризации. В случае, если стадии присоединения протекают быстро и используется высокая концентрация олефина, имеет место процесс полимеризации, в ходе которого сотни или тысячи молекул олефина успевают включиться в полимерный радикал прежде чем реакция оборвется. В смеси мономеров возможно образование

смешанных полимеров к появлению которых приводит совместная полимеризация. В случае двух мономеров одновременно протекают не менее четырех реакций роста цепи между двумя мономерами и двумя типами полимерных радикалов, которые отличаются друг от друга последней присоединенной молекулой полимера.

Обрыв реакционных цепей, как правило, осуществляется в результате взаимодействия двух радикалов (рисунок 1.6):

При взаимодействии двух полимерных радикалов возможно или их соединение:



или реакция диспропорционирования:

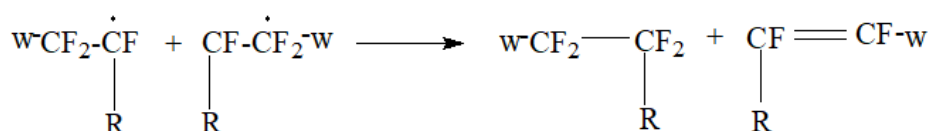


Рисунок 1.6 Обрыв реакционных цепей

Иницирующие цепную полимеризацию, первичные радикалы  $\dot{\text{R}}$  могут возникать в результате различных процессов: окислительно-восстановительных реакций, действия на мономер световой или ионизирующей радиации, а также, в результате воздействия механических напряжений, осмотических сил, ультразвуковых колебаний и др. Но наиболее часто источником первичных радикалов  $\dot{\text{R}}$  является термический распад специально добавляемых веществ – инициаторов.

Среди довольно большого количества инициаторов радикальной полимеризации самыми распространенными являются органические пероксиды и пероксикислоты. Эти соединения, содержащие в своем составе группировки  $\text{>C-OO-C<} \quad \text{и (или)} \quad \text{>C-OOH}$ , впервые были получены в 19 веке [80].

Высокая реакционная способность и многообразие строения обусловили возможность осуществления различных реакций с их участием.

Органические пероксиды можно разделить на шесть групп:

1. Гидропероксиды с общей формулой  $\text{ROOH}$ , которые можно рассматривать как производные пероксида водорода  $\text{HOOH}$ , один атом водорода которой замещен на алкильную группу  $\text{R}$ ;

2. Пероксиды алкилов (диалкилпероксиды) с общей формулой  $\text{ROOR}'$ , которые можно рассматривать как производные пероксида водорода  $\text{HOOH}$ , полученные замещением двух атомов водорода на две одинаковые или разные алкильные группы;

3. Пероксиды ацилов с общей формулой  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}'$  (с  $\text{R}$  одинаковым или отличным от  $\text{R}'$ );

4. Перэфиры общей формулой  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$ , которые можно рассматривать как сложные эфиры надкислот;

5. Перкарбонаты - перекисные соединения, содержащие остаток  $\text{RO-CO-}$ , связанный с  $\text{O-O}$  – группой.

6. Перкислоты (надкислоты) – перекисные соединения с общей формулой  $\text{RCO-OOH}$  [81].

В процессах синтеза полимеров в зависимости от реакционной способности исходного сырья и заданных свойств конечного продукта требуются определенные температурные режимы и скорости образования радикалов. Устойчивость пероксидов к нагреванию колеблется в очень широких пределах, поэтому они могут служить источником радикалов в довольно большом диапазоне температур [82].

Различия требований, предъявляемых к пероксидам в процессах их применения, вызывают потребность в непрерывном расширении и обновлении их

ассортимента [7], в том числе введением в молекулу пероксида атомов фтора или других галогенов [14].

В производстве перфторированных полимеров для получения ИОМ в качестве инициаторов используются только перфторированные пероксиды, что позволяет достичь однородности полимера. Это необходимо для получения ИОМ на его основе с заданными свойствами за счет получения полностью фторированных концевых групп сополимера. Основными свойствами ИОМ, полученных с участием перфторированных пероксидов в качестве инициаторов являются высокая химическая прочность и инертность в процессах. Эти свойства обеспечивают предпочтение в использовании перфторированных ИОМ перед другими мембранами. Например, за счет более устойчивой C-F-связи, перфторированные ИОМ, используемые в ТЭ, кроме транспортировки через свои поры протонов, не участвуют больше ни в каких реакциях и процессах, сохраняя при этом максимальную прочность.

Благодаря активному совершенствованию методов синтеза перфторированных пероксидов в настоящее время синтезированы представители всех основных классов – гидропероксиды, алкилпероксиды, перэферы, ацилпероксиды и перкислоты. Перфторированные пероксиды, также как и перфторированные полимеры и ИОМ на их основе, обладают рядом преимуществ по сравнению со своими углеводородными аналогами. Об этом можно судить по характеристикам продуктов, получаемых полимеризацией с участием перфторпероксидов в качестве инициаторов. Так например, в производстве поливинилхлорида полимер, полученный с использованием перфторированного пероксида, характеризуется минимальной скоростью элиминирования хлористого водорода [83]. Использование перфторпероксидов в производстве фторкаучуков позволило получить резины с повышенной термической и химической стойкостью. Также для защиты химического оборудования в условиях эксплуатации в агрессивных средах ( $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) разработаны специальные пленки на основе перфторсополимеров, иницируемые перфторпероксидами [84].

Чаще всего для инициирования процессов сополимеризации используются диацилпероксиды (ПФДАП). Диацилпероксиды были первыми из синтезированных органических перекисей, но до настоящего времени они имеют большое значение, особенно для процессов с участием образующихся при их распаде радикалов. Известно, что ПФДАП способны инициировать полимеризацию при относительно низких температурах от 20 до 50 °С, однако кинетика их термического разложения изучена недостаточно [85].

Существует несколько способов получения диацилпероксидов: ацилирование перкислот, позволяющее получать, в том числе, и несимметричные пероксиды [86], [87]; автоокисление альдегидов в присутствии ангидридов карбоновых кислот [88] и др. Но основным способом получения фторсодержащих диацилпероксидов является реакция соответствующих галогенангидридов с пероксидами натрия, бария или кальция [89]. Реакцию получения диацилпероксидов можно представить следующей схемой (рисунок 1.7):

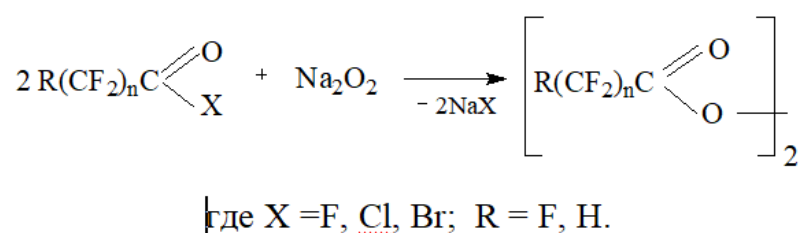


Рисунок 1.7 Реакция получения диацилпероксидов

Реакцию проводят во фторуглеродном растворителе в течение 10 – 20 мин. ПФДАП очищают перекристаллизацией из растворителя - перфторуглерода. Применение фторуглеродных растворителей обеспечивает лучшее взаимодействие реагентов и однородность реакционной смеси, а также снижает гидролиз ангидридов и пероксидов. Кроме того, реакция проводится в среде растворителя и из соображений техники безопасности. Соблюдение техники безопасности при работе с пероксидами является важным моментом, поскольку высокая реакционная способность органических пероксидов делает их источником потенциальной опасности во время работы. Взрывоопасность

пероксидных соединений возникает в результате их термического разложения, при механическом воздействии или детонации, поэтому использовать пероксиды необходимо только в виде растворов. Хранить и транспортировать пероксиды следует при пониженной температуре в негерметичной стеклянной или полиэтиленовой таре (класс опасности 5.2). В таком виде пероксиды невзрывоопасны. Целесообразно синтезировать необходимое количество инициатора в рамках производственного цикла и сразу направлять в сополимеризацию в качестве инициаторов.

Для синтеза инициатора и для процесса сополимеризации в целом огромное значение имеет выбор растворителя. Основное назначение растворителя на стадии сополимеризации – это снижение вязкости реакционной массы для обеспечения лучшего взаимодействия реагентов, а также отвод избыточного тепла реакции. Выбор растворителя в процессе сополимеризации связан с типом применяемого инициатора. В реакциях, инициируемых радикалами, применяемый растворитель может участвовать в процессах передачи цепи и тем в большей степени, чем ниже концентрация мономера в растворителе [90]. Кроме того, на выбор растворителя большое значение оказывает температура проведения сополимеризации. При проведении процесса сополимеризации при температуре выше 50 °С были замечены продукты взаимодействия растворителей с ПФДАП (по данным ИК-спектроскопии), но процесс получения фторопласта Ф-4СФ является низкотемпературным, поэтому растворитель участия в стадии передачи цепи не принимает и не влияет на состав сополимера Ф-4СФ.

Чтобы получить сополимер с оптимальными свойствами для его дальнейшего использования, синтез пероксида и сополимеризацию необходимо проводить с применением одного и того же растворителя. При этом к растворителю предъявляются следующие требования:

- хорошая растворимость мономеров в данном растворителе;
- инертность к процессу радикальной сополимеризации – растворитель не должен вовлекаться в процесс полимеризации или служить передатчиком цепи;

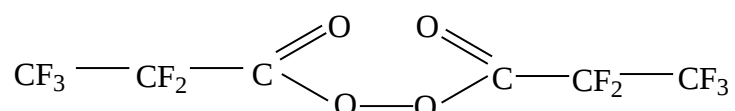
- соответствующие физико-химические свойства для создания технологии получения сополимера на основе выбранного растворителя – необходимая температура кипения;
- растворитель не должен быть запрещен к применению Монреальским Протоколом (должен быть озонобезопасным);
- нетоксичность, пожаро-, взрывобезопасность;
- доступность – возможность закупки растворителя в количествах необходимых для создания производства.

Исходя из перечисленных требований, для сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 необходимо использовать фторсодержащие растворители. Основным растворителем для сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 был хладон R-113. Этот растворитель полностью удовлетворяет условиям проведения сополимеризации, но в настоящее время его применение запрещено из-за озоноразрушающего потенциала [20]. В связи с этим в представленной диссертационной работе большое внимание уделяется подбору нового растворителя для замены R-113, отвечающего вышеперечисленным требованиям и имеющего близкие к нему свойства.

#### **1.4 Основные представители диацилпероксидов, используемые при сополимеризации фторолефинов**

Рассмотрим основные представители ПФДАП, наиболее часто используемые в качестве инициаторов в процессах сополимеризации фторолефинов, в том числе и при получении фторсополимера Ф-4СФ.

##### **Перфтордипропионилпероксид (ПФДПП)**



При нормальных условиях является газообразным веществом, но применяется и хранится только в виде растворов в органических растворителях различных концентраций. ПФДПП используется в качестве инициатора

радикальной сополимеризации различных фторолефинов с получением фторсополимеров, в том числе и сополимера Ф-4СФ.

Известен способ получения ПФДПП путем ацилирования пероксида натрия перфторпропионилбромидом или - хлоридом в среде инертного органического растворителя при температуре от минус 40 до 5 °С [91].

Еще одним способом получения ПФДПП является взаимодействие пентафторпропионилхлорида в среде хладона R-113 с водным раствором пероксида щелочного металла при температуре от минус 15 до 25 °С и мольном отношении пентафторпропионилхлорид: пероксид, равном  $(1 \div 2):1$  [92]. Недостатком данного способа является труднодоступность пентафторпропионилхлорида, который можно получить, например, действием полихлоралюмината на пентафторпропионилфторид [93], а последний, в свою очередь, можно получить путем изомеризации гексафторпропиленоксида в присутствии триэтиламина в среде эфира или тетрагидрофурана [94]. Указанные растворители огнеопасны, требуется их отделение от промежуточного продукта. Все это усложняет получение ПФДПП по данному способу.

Основной способ получения ПФДПП - реакция взаимодействия пентафторпропионилфторида с водным раствором неорганического пероксида при температуре от минус 15 до 5 °С в среде R-113 представлен на рисунке 1.8 [95]:

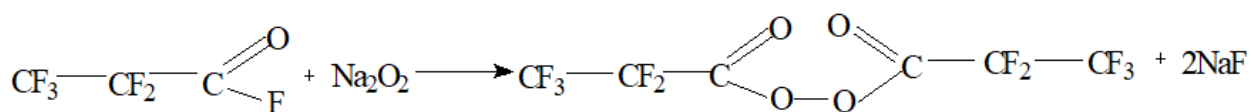


Рисунок 1.8 Получение перфтордипропионилпероксида

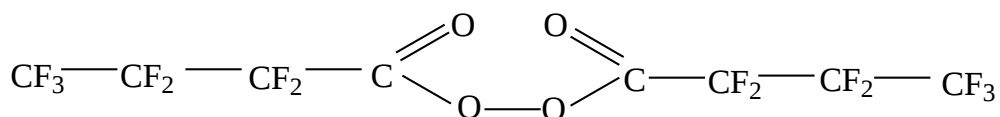
В качестве пентафторпропионилфторида можно использовать неочищенный реакционный продукт изомеризации гексафторпропиленоксида в присутствии триэтиламина в среде R-113. Наилучший результат получения ПФДПП достигается при использовании в качестве растворителя R-113, 30 % раствора

пероксида водорода и 30 %-го водного раствора гидроксида натрия в объемном отношении 1 : (0,05-0,12) : (0,05-0,15) и проведении процесса при 15-45°C с добавлением 5-15 % (по массе) раствора триэтиламина в R-113 [95]. Соотношение реагентов для получения пероксида натрия в пересчете на мольные доли соответствует стехиометрическим коэффициентам приведенного уравнения реакции синтеза ПФДПП, что объясняет выбор указанных интервалов. Выход получаемого пероксида составляет до 82 %, содержание основного вещества в продукте 96-98 %.

Из перечисленных способов получения ПФДПП чаще всего используется реакция взаимодействия перфторпропионилфторида с водным раствором неорганического пероксида. Не смотря на то, что синтезы ведутся в среде фторхлорзамещенного углеводорода (инертного органического растворителя) и в одном диапазоне температур, пероксид с наиболее хорошим выходом и высоким содержанием основного вещества получается именно этим способом. Из литературных источников не удалось найти данные о скорости разложения ПФДПП, полученного основным способом. Но можно предположить, что использование в качестве сырья фторангидрида, а не других галогенангидридов, обеспечивает образование инициатора лучшего качества и с более продолжительным периодом полураспада. Кроме того, хлор-, бром- и другие галогенангидриды могут препятствовать полимеризации, обрывая цепь, они более труднодоступны, что усложняет их применение в качестве сырья.

Принимая во внимание все описанные способы получения ПФДПП, и характеристики используемых при этом веществ, процесс получения ПФДПП является небезопасным, а использование его в качестве инициатора сополимеризации фторолефинов – не перспективным.

### Бисперфтор-п-бутилпероксид (ПФБП)



ПФБП при обычной температуре является жидкостью. ПФБП применяется и хранится только в виде растворов в инертных органических растворителях различных концентраций по причине взрывоопасности.

ПФБП получен окислением соответствующего перфторацилангидрида перекисью натрия в среде органического растворителя R-113 при температуре от минус 15 до 10 °С (рисунок 1.9):

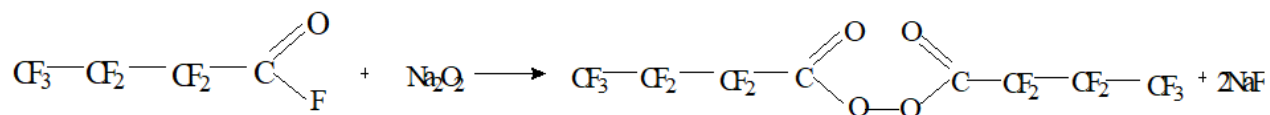
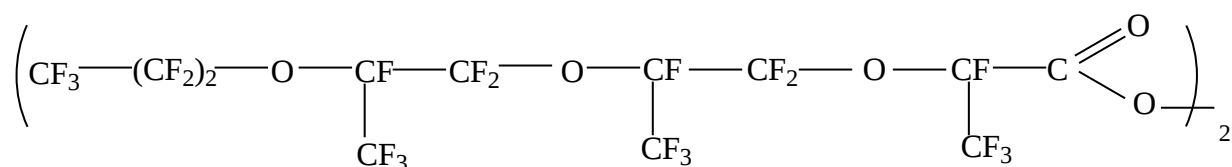


Рисунок 1.9 Получение бисперфтор-п-бутилпероксида

Скорость термического разложения ПФБП описывается кинетическим уравнением первого порядка, кинетические параметры при термораспаде соответствуют согласованному разрыву О-О связи, а затем образованию  $\text{CO}_2$  (способность к  $\beta$ -фрагментации) [10]. Имея линейное строение молекулы, ПФБП в ряду перфторированных пероксидов, инициирующих полимеризацию, обладает наименьшей эффективностью инициирования. Это ограничивает применение его в качестве инициатора радикальной сополимеризации различных фторолефинов.

### Бисперфтор-2,5,8-триметил-3,6,9-триоксাদодеканоилпероксид (ДАП-6)

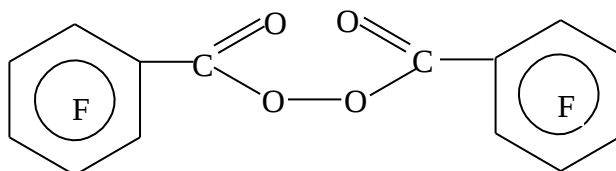


ДАП-6 при нормальных условиях является жидкостью, но также как и описанные выше пероксиды, применяется и хранится только в виде раствора в органическом растворителе. ДАП-6 относится к низкотемпературным инициаторам с рабочим интервалом использования в пределах 25÷35 °С, период его полураспада составляет 1,1÷3,5 ч. Данный температурный интервал работы довольно узок и сводит использование ДАП-6 в качестве инициатора для крайне небольшого числа полимеризаций.

ДАП-6 получают окислением перфтор-2,5,8-триметил-3,6,9-триоксадодеканоилфторида 30 %-ым пероксидом водорода в щелочной среде в смеси воды и R-113 при температуре от минус 15 до минус 10 °С. Получаемый пероксид содержит основное вещество в количестве 96-98 %, выход продукта достигает 84 %. Перфтор-2,5,8-триметил-3,6,9-триоксадодеканоилфторид представляет из себя тетрамер окиси гексафторпропилена, выделенный ректификацией из смеси олигомеров. При содержании примеси тримера окиси в исходном сырье в количестве 20 % выход пероксида снижается до 75 % [96].

Кроме того, при синтезе ДАП-6 наряду с реакцией взаимодействия соответствующего фторангидрида с пероксидом натрия параллельно может протекать реакция гидролиза фторангидрида, в результате которой может образовываться до 24 % соответствующей высокомолекулярной перфторкарбоновой кислоты и ее натриевой соли. Так как эта кислота ограниченно растворяется в воде, отмывка водой раствора ДАП-6 от примесей кислотного характера неэффективна. Поэтому для получения чистого ДАП-6 необходимо применять другие методы (обработка раствора ДАП-6 газообразным аммиаком или использование активированного угля для нейтрализации кислоты), которые требуют дополнительных стадий и реактивов. При получении ранее описанных пероксидов ПФДПП и ПФБП, образующиеся карбоновые кислоты лучше растворяются в воде, поэтому легко отмываются водой и дополнительные стадии очистки образующихся пероксидов не требуется.

### Перфторбензоилпероксид (ПФБЛП)



В отличие от вышепредставленных пероксидов, ПФБЛП при нормальных условиях может существовать не только в виде растворов в органическом растворителе, но и в виде порошка или пасты. Порошок в сухом состоянии

взрывоопасен и горюч, однако, при соответствующем хранении и перевозке во влажном состоянии относительно безопасен.

ПФБЛП получают взаимодействием хлорангидрида пentaфторбензойной кислоты с перекисью водорода в щелочной среде, в среде растворителя при температуре от 0 до минус 5 °С и стехиометрическом соотношении реагентов (рисунок 1.10):

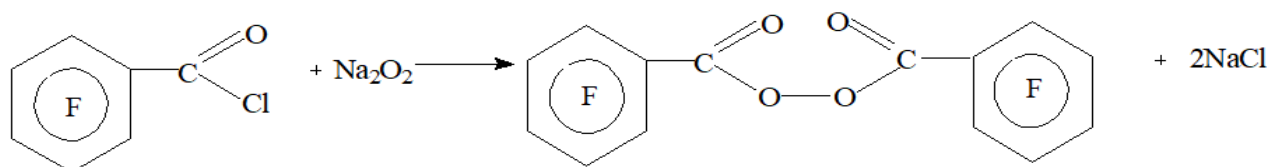


Рисунок 1.10 Получение перфторбензоилпероксида

Продукт получен с выходом 60-75 %, имеет т. пл. 76-78°С, содержание основного вещества достигает 99 %, в отличие от углеводородного аналога не чувствителен к удару [97], [98].

При нагревании растворов ПФБЛП во многих растворителях первичным процессом является распад пероксида на два перфторированных бензоатных радикала, которые в дальнейшем способны распадаться с выделением углекислого газа и с образованием перфторфенильных радикалов.

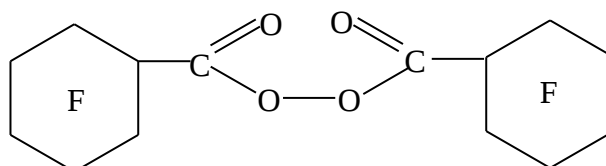
В целом, техника получения фторированных бензоилпероксидов аналогична получению нефторированных аналогов. Введение атомов фтора в молекулу бензоилпероксида оказывает влияние на некоторые его свойства, в частности значительно понижает чувствительность к удару, определяемую как число взрывов при сбрасывании груза массой 10 кг с высоты 25 см на навеску массой 0,05 г:

|                        | Чувствительность к удару |
|------------------------|--------------------------|
| Бензоилпероксид        | 100                      |
| Перфторбензоилпероксид | 10                       |

ПФБЛП - распространенный инициатор полимеризации фторсодержащих полимеров. Например, при полимеризации тетрафторэтилена в растворе смеси четыреххлористого углерода и хлороформа в присутствии относительно большого количества ПФБЛП (5 % масс.) получают низкомолекулярный воскообразный полимер с т. пл. 200-210 °С [99]. Кроме того, ПФБЛП является инициатором при получении полихлортрифторэтилена, поливинилфторида и ряда фторсодержащих сополимеров.

При использовании ПФБЛП в качестве инициатора при сополимеризации тетрафторэтилена и ФС-141, получаемый сополимер Ф-4СФ имеет меньшие значения ЭМ в сравнении с сополимером, иницируемым ДАП-Ц. Это можно объяснить тем, что ПФБЛП в полной мере не удовлетворяет основным требованиям к инициатору. Он не полностью растворяется в мономере ФС-141, тем самым не обеспечивается равномерное распределение инициатора по всей системе, и, следовательно, образующиеся радикалы при полимеризации недостаточно активны.

### Бисперфторциклогексаноилпероксид (ДАП-Ц)



ДАП-Ц является одним из самых распространенных инициаторов полимеризации фторолефинов среди перфтордиацилпероксидов. Способ получения ДАП-Ц основан на реакции взаимодействия перфторциклогексаноилфторида с пероксидом натрия, образующемся при взаимодействии водного раствора гидроксида натрия и пероксида водорода. Синтез ведется при температуре минус 10 °С в среде R-113 (рисунок 1.11):

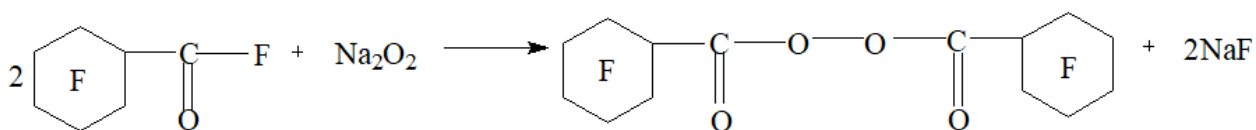


Рисунок 1.11 Получение бисперфторциклогексаноилпероксида

ДАП-Ц образуется с выходом 85 % и содержанием основного вещества 99%. Как и описанные ранее диацилпероксиды, ДАП-Ц применяется и хранится только в виде растворов в органических растворителях. ДАП-Ц применяется в качестве инициатора как в процессе получения сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 («Nafion») американской фирмой «Du Pont» [100], так и в производстве аналога «Nafion» - сополимера Ф-4СФ в нашей стране.

Но в последнее время применение этого инициатора связано с рядом трудностей из-за исходного фторангидрида, производство которого не технологично и в данный момент в нашей стране отсутствует. Исходный фторангидрид для получения ДАП-Ц – фторангидрид перфторциклогексанкарбоновой кислоты (ФА ПФЦГКК) представляет из себя бесцветную прозрачную жидкость с резким запахом с соответствующими характеристиками (см. табл. 1.3).

Таблица 1.3 - Физико-химические характеристики ФА ПФЦГКК

| Наименование показателя                               | Значение |
|-------------------------------------------------------|----------|
| Температура кипения, °С                               | 75-76    |
| Температура замерзания, °С                            | -50      |
| Плотность при T=20 °С, г/см <sup>3</sup> , в пределах | 1,81     |
| Вязкость кинематическая при T=20 °С, сСт, в пределах  | 1,18     |

ФА ПФЦГКК получали электрохимическим фторированием хлорангидрида бензойной кислоты  $C_6H_5COCl$  [101] или электрохимическим фторированием диметилового эфира фталевой кислоты  $C_6H_4(COOCN_3)_2$  [102] в безводном фтористом водороде.

Очевидно, что для использования ДАП-Ц в качестве инициатора сополимеризации необходимо реконструировать производство ФА ПФЦГКК. Необходимость дополнительных затрат значительно снижает экономическую

выгоду производства сополимеров, а также негативно влияет на экологию процесса.

Следует отметить, что применение всех рассмотренных пероксидов в процессах полимеризации требует дополнительных стадий для их синтеза, а также условий для их хранения и транспортировки. Очевидно, что использование инициатора, полученного из промежуточных продуктов одной из стадий общего производства сополимера Ф-4СФ не требует дополнительного оснащения для хранения и транспортировки, поскольку инициатор сразу же направляется на стадию сополимеризации, что обеспечивает снижение технологических отходов и значительно снижает логистическую нагрузку на производство.

Общие характеристики пероксидов, используемых ранее в производстве сополимера Ф-4СФ в качестве инициаторов, представлены в табл. 1.4.

Таблица 1.4 - Характеристики ПФДАП – инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141

| ДАП   | Характеристики ДАП                   |                          |          |                                  |                                                   |
|-------|--------------------------------------|--------------------------|----------|----------------------------------|---------------------------------------------------|
|       | $T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$ | Растворитель             | Выход, % | Содержание основного вещества, % | Период полураспада при $T = 40^\circ\text{C}$ , ч |
| ПФДПП | $(-15) \div (+5)$                    | R-113                    | 82       | 96-98                            | 2,8                                               |
| ПФБП  | $(-10) \div (-15)$                   | R-113                    | 80       | 95-98                            | 4,6                                               |
| ДАП-6 | $(-10) \div (-15)$                   | R-113 + H <sub>2</sub> O | 84       | 96-98                            | 0,7                                               |
| ПФБЛП | $(0) \div (-5)$                      | R-113                    | 60-75    | 99                               | 7,2                                               |
| ДАП-Ц | $(-10) \div (-15)$                   | R-113                    | 85       | 99                               | 13,7                                              |

При сравнении представленных инициаторов с ДАП-Ц можно сделать вывод, что ДАП-Ц имеет преимущества из-за высокого выхода при получении, а также наибольший период полураспада.

Большой период полураспада обеспечивает меньшее количество активных радикалов и образование их более длительный период времени. Кроме того, стабильность радикалов диацилпероксидов повышается в ряду: линейные ДАП < разветвленные ДАП < циклические ДАП. Из описанных выше диацилпероксидов ПФДПП и ПФБЛП имеют линейное строение, ДАП-6 – разветвленное строение перфторированного радикала, поэтому в ряду перфторированных пероксидов данные ДАП обладают наименьшей эффективностью инициирования по сравнению с ДАП-Ц. Это ограничивает применение этих ПФДАП в качестве инициаторов радикальной сополимеризации различных фторолефинов. Радикалы, образующиеся при распаде ДАП-Ц, более стабильны и долговечны. При проведении сополимеризации радикалы, образующиеся при разложении пероксидов, встраиваются в реакционную цепь полимера. Для исключения появления неоднородности в цепи полимера, желательно иметь пероксид, распадающийся на радикалы, имеющие общее строение с мономерами, участвующими в процессе сополимеризации. Если рассматривать участие ДАП-Ц в качестве инициатора полимеризации ТФЭ и ФС-141, видно, что имея циклическое строение молекулы, структура ДАП-Ц далека от структуры взаимодействующих мономеров.

В настоящем литературном обзоре описаны основные представители ПФДАП, наиболее часто используемые в качестве инициаторов в процессах сополимеризации фторолефинов, в том числе и при получении фторсополимера Ф-4СФ. К преимуществам вышеуказанных соединений можно отнести:

- пероксиды получают с высоким содержанием основного вещества и довольно большим выходом;
- температурные интервалы оптимального периода полураспада ПФДАП соотносятся с рабочим температурным режимом полимеризации;
- представленные ПФДАП доступны в необходимом количестве и по цене.

Но существует и ряд недостатков применения перечисленных ПФДАП, в результате чего поиск новых альтернативных инициаторов необходим. Для получения равномерного по составу, стабильного сополимера необходимо

исключить встраивание в структуру сополимера звеньев, отличающихся по строению от основных мономеров. Применение в качестве инициатора ДАП Ц может привести к появлению в структуре сополимера циклических фрагментов, что приведет к значительному изменению необходимых физико-химических характеристик как полимера, так в дальнейшем и мембраны на его основе. Поэтому в представленной работе предлагается в качестве инициаторов при сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 использовать перфтордиацилпероксиды, полученные из фторангидридов, образующихся на стадии получения исходного перфторсульфомономера ФС-141 в качестве промежуточных и побочных продуктов. Инициаторы полимеризации, получаемые из промежуточных продуктов и отходов существующего производства перфторированного мономера ФС-141, обладают неоспоримыми преимуществами по сравнению с применявшимися ранее:

- линейно-разветвленное строение перфторуглеродного скелета инициатора, включающее функциональную сульфонилфторидную группу, идентично строению сополимера-предшественника и позволяет получать ИОМ с оптимальными характеристиками для изготовления топливных элементов;

- строение инициатора, включающее концевую функциональную сульфонилфторидную группу, обеспечивает дополнительную концевую сульфокислотную группу в ИОМ фторсополимера Ф-4СФ, что улучшает протонную проводимость мембраны;

- возможность при любой необходимости иметь нужное количество сырья для синтеза инициатора, не используя дополнительной технологической линии и аппаратуры;

- инициаторы, полученные с одной из стадий общего производства сополимера, не требуют дополнительного оснащения для хранения и транспортировки, поскольку сразу же направляются на стадию сополимеризации, что значительно снижает логистическую нагрузку на производство;

- использование для синтеза инициаторов полупродуктов и безвозвратных отходов с одной из стадий общего производства ИОМ в значительной степени повышает экологичность всего технологического процесса.

В связи с вышеизложенным, на основании литературного обзора, сделаны выводы о целесообразности проведения следующих исследований, позволяющие определить основные этапы диссертационной работы:

1. синтезировать новые ПФДАП из промежуточных продуктов производства мономера ФС-141 и установить возможность их использования в качестве инициаторов в технологии получения фторсополимера Ф-4СФ. Сравнить полученные ПФДАП с используемыми ранее, определить их преимущества и недостатки;
2. изучить свойства полученных ПФДАП и кинетику их термического разложения в различных растворителях;
3. усовершенствовать процесс сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 и метод синтеза ПФДАП, применяя новые растворители, заменяющие озонопасный R-113, выбрать оптимальный растворитель для синтеза инициаторов и проведения сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141;
4. испытать каждый из вновь полученных ПФДАП в качестве инициаторов радикальной сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе, выбрать оптимальный инициатор;
5. изучить кинетику и определить технологические параметры сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе с использованием выбранных инициатора и озоносберегающего растворителя.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Синтез ПФДАП

Синтез ПФДАП основан на реакции взаимодействия фторангидридов перфторкарбоновых кислот с пероксидом натрия (рисунок 2.1):

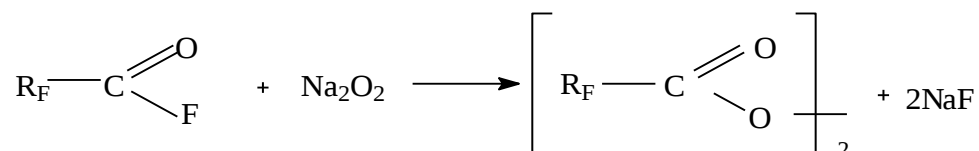
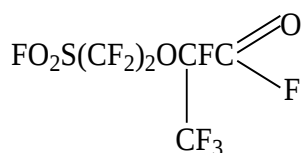
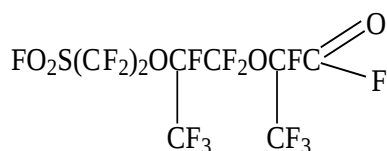


Рисунок 2.1 Синтез перфтордиацилпероксидов

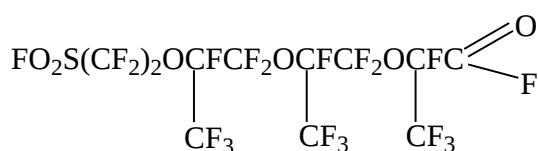
В данной работе в качестве исходных фторангидридов использовали:



2-трифторметил-5-сульфонилфторид-  
3оксаперфтор-пентаноил фторид (ФС-101)



2,5-ди(трифторметил)-8-  
сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноил  
фторид (ФС-161)



2,5,8-три(трифторметил)-11-  
сульфонилфторид-3,6,9-  
триоксаперфторундеканоил фторид  
(ФС-221)

Синтез проводили в стеклянном реакторе с рубашкой и нижним сливом объемом 500 мл с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термопарой (рисунок 2.2).

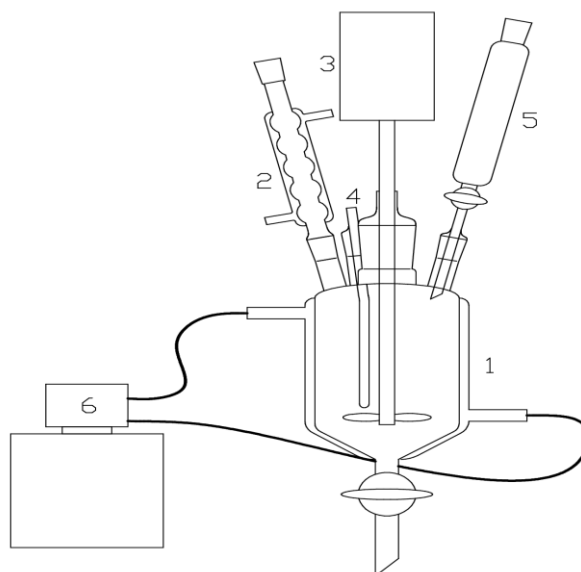


Рисунок 2.2 - Схема установки синтеза пероксидов

- |                         |                      |
|-------------------------|----------------------|
| 1. Реактор с рубашкой   | 4. Термопара         |
| 2. Обратный холодильник | 5. Капельная воронка |
| 3. Привод мешалки       | 6. Термостат         |

В рубашку стеклянного реактора подавали теплоноситель (этиловый спирт) с температурой минус 10 – минус 15 °С. При температуре теплоносителя минус 15 °С и температуре в реакторе минус 8 °С при работающей мешалке ( $n = 760$  об/мин) в реактор через воронку загружали: 200 мл R-113, 50 мл насыщенного водного раствора NaCl (во избежание замерзания реакционной массы), 7 мл 30 %-го водного раствора NaOH, 3 мл 30 % раствора  $H_2O_2$ , при этом температура в реакторе росла до минус 5 °С. Выдерживали до понижения температуры реакционной смеси до минус (8 ÷ 10) °С и постепенно при работающей мешалке приливали в колбу из капельной воронки 10 мл фторангидрида перфторкарбоновой кислоты [95]. Фторангидрид перфторкарбоновой кислоты добавляли с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше минус 10 °С. После введения всего количества фторангидрида, реакционную массу выдерживали при работающей мешалке 30 минут при температуре минус (7÷10) °С.

При синтезе ПФДАП наряду с основной реакцией взаимодействия фторангидрида перфторкарбоновой кислоты с пероксидом натрия протекает параллельная реакция гидролиза фторангидрида, в результате которой образуется натриевая соль перфторкарбоновой кислоты. Для более полной нейтрализации реакционной массы в колбу из капельной воронки вводили 50 мл насыщенного раствора  $\text{NaHCO}_3$ , охлажденного до минус 8 °С, и выдерживали 15 минут при интенсивном перемешивании.

Содержимое реактора через нижний слив переносили в делительную воронку объемом 1000 мл, после полного разделения слоев, отделяли нижний фторуглеродный слой, содержащий растворенный перфтордиацилпероксид в R-113. Верхний водный слой, содержащий хлористый натрий, фтористый натрий, гидроокись натрия и карбонат натрия отправляли на утилизацию. Фторуглеродный слой трижды промывали в делительной воронке охлажденной дистиллированной водой, отделяли от водного слоя, помещали в полиэтиленовую банку, закрывали и хранили в морозильной камере при температуре минус 20 °С.

Потери фторангидрида перфторкарбоновой кислоты на реакцию гидролиза достигали 20%. В целях снижения потерь фторангидридов было принято решение внести изменения в методику проведения синтеза пероксидов, в частности, использовать сухой пероксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Соответствующий фторангидрид перфторкарбоновой кислоты в количестве 8 г предварительно растворяли в 100 мл хладона R-113. В стеклянный реактор (см. рис 2.1) загружали 100 мл хладона R-113 и добавляли 1,1 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Содержимое реактора охлаждали до минус 15 °С и при интенсивном перемешивании прибавляли раствор фторангидрида в R-113 с такой скоростью, чтобы температура в реакторе не поднималась выше минус 10°С. После прибавления всего раствора фторангидрида перфторкарбоновой кислоты реакционную массу перемешивали до полного исчезновения следов пероксида натрия. Полученный раствор ПФДАП через нижний слив переносили в делительную воронку и промывали интенсивным встряхиванием насыщенным

раствором  $\text{NaHCO}_3$  при минус 10 °С до нейтральной реакции, помещали в полиэтиленовую банку, закрывали и хранили при температуре минус 20 °С.

Концентрацию полученного пероксида в растворителе R-113 определяли йодометрическим титрованием в среде уксусной кислоты и хлороформа. Смешанный растворитель применяется для повышения растворяющей способности уксусной кислоты.

Перед проведением анализа на определение концентрации пероксида проводили дополнительную очистку полученных пероксидов перекристаллизацией из метилового спирта. Для этого растворенный в R-113 пероксид охлаждали до 0 °С, выливали в стакан с предварительно охлажденным метиловым спиртом, выпавший осадок фильтровали и сушили при комнатной температуре под вакуумом.

Для определения концентрации в колбу помещали навеску, содержащую 0,1 г-экв пероксида, добавляли 20 мл растворителя (смесь уксусной кислоты и хлороформа в соотношении 3:2), содержимое колбы продували инертным газом в течение 2 мин для вытеснения кислорода воздуха и помещали её на магнитную мешалку. После добавления 1 мл насыщенного свежеприготовленного водного раствора иодида калия, колбу помещали на 30 мин в защищенное от прямого действия солнечных лучей место. Выделившийся йод титровали из микробюретки 0,1н водным раствором тиосульфата натрия до исчезновения желтой окраски, не добавляя при этом раствора крахмала. Предварительно проводили холостой опыт при тех же условиях, что и основной, но без пробы пероксида.

При использовании в процессе анализа насыщенного водного раствора иодида калия окислительно-восстановительная реакция проходила на разделе двух слоев – водного и органического (хлороформ). В ходе работы методику определения концентрации ПФДАП изменили, используя насыщенный раствор иодида натрия в изопропиловом спирте вместо водного раствора иодида калия, тем самым исключили реакцию на разделе фаз и повысили точность результатов титрования.

В колбу для определения концентрации пероксида помещали 20 мл раствора ПФДАП в R113, добавляли 1 мл ледяной уксусной кислоты и 30 мл насыщенного раствора иодида натрия в изопропиловом спирте. Содержимое колбы интенсивно перемешивали в течение 15 мин на магнитной мешалке. Выделившийся йод титровали из микробюретки 0,1н водным раствором тиосульфата натрия до исчезновения желтой окраски, не добавляя при этом раствор крахмала. Предварительно проводили холостой опыт, который проводили в тех же условиях без пробы пероксида.

Концентрацию ПФДАП рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(V - V_0) \times MM_{пер}}{2 \times 10^{-4} \times V_{пр}},$$

где  $V$  – количество тиосульфата натрия, пошедшее на титрование анализируемого образца, мл

$V_0$  – количество тиосульфата натрия, пошедшее на титрование холостого опыта, мл

$MM_{пер}$  – молекулярная масса анализируемого пероксида, г/моль

$V_{пр}$  – объем пробы анализируемого образца пероксида, мл.

Для йодометрического определения использовали специальную йодную колбу, которая представляет из себя стеклянную коническую колбу емкостью 250 мл с пришлифованной пробкой, снабженную узкой трубкой для подачи инертного газа. Трубка впаяна сбоку, конец трубки должен быть ниже поверхности раствора, находящегося в колбе.

Для предотвращения разложения пероксида при хранении его дополнительно перекристаллизовывали из метилового спирта. Для этого раствор пероксида в R-113 при температуре ниже 0 °С медленно вливали в 500 мл охлажденного до 0 °С метилового спирта, находящегося в стеклянном стакане. Выпавший осадок пероксида отфильтровывали и сушили при комнатной температуре под вакуумом до постоянной массы. Полученный твердый порошкообразный пероксид растворяли в R-113 для получения раствора с

концентрацией 1-10 % масс. Хранили пероксид в виде раствора в R-113 с концентрацией (1÷10)% масс. в морозильной камере холодильника.

Идентификацию полученных ПФДАП проводили с помощью методов ЯМР – спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}$  высокого разрешения. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  регистрировали на спектрометре AM-500 «Bruker Spectrospin» на частоте 470,6 МГц. Величины химических сдвигов измеряли по отношению к внешнему эталону – фтортрихлорметану, вводимому в исследуемые образцы барботированием в течение 1 ч для повышения воспроизводимости результатов анализа. В качестве растворителя использовали гексафторбензол. Анализируемые образцы ПФДАП специально синтезировали в гексафторбензоле для получения более точного информативного спектра. Отнесение линий в спектрах проводили на основании литературных данных и сопоставления со спектрами индивидуальных веществ.

## 2.2 Термическое разложение ПФДАП

Термическое разложение ПФДАП изучали в интервале температур (30÷50) °С с точностью до  $\pm 0,1$  °С в термостатированном герметичном реакторе из нержавеющей стали, снабженном термометром, мешалкой, обратным холодильником и пробоотборником. Перед началом процесса реактор продували инертным газом (аргоном) для устранения кислорода воздуха, затем заливали в него раствор ПФДАП. Реактор нагревали до заданной температуры. Через установленные интервалы времени отбирали пробы раствора ПФДАП и охлаждали. Интервал между определениями составлял при 30 °С и 40 °С – 1 ч; при 50 °С – 0,5 ч. Две пробы до нагревания анализировали для определения исходной концентрации ПФДАП. Для определения текущих концентраций пероксидов использовали йодометрический метод (см. 2.1).

Выбранный интервал температур определяется температурой, при которой проводят сополимеризацию ТФЭ и мономера ФС-141. При температурах ниже 30 °С скорость сополимеризации слишком низка (менее 10г/(л·ч)). При изучении сополимеров, полученных при температуре выше 60 °С и давлении 0,4 МПа в растворе R-113, методом ИК-спектроскопии в образцах обнаружены продукты

присоединения к сополимеру фрагментов растворителя R-113. т.е. при температурах выше 50 °С возрастает вероятность влияния растворителя на полимеризационный процесс, что приводит к падению средней молекулярной массы сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 и ухудшению его механических свойств. Таким образом, для исключения взаимодействия фрагментов инициатора с растворителем R-113 температура должна быть не выше 50 °С.

### **2.3 Расход стабильного радикала $\alpha,\alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила**

Кинетика расхода стабильного радикала  $\alpha,\alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила (ДФПГ) исследовалась на установке, аналогичной установке для исследования термического разложения ПФДАП. В термостатированный реактор вводили раствор ДФПГ в растворителях РС-316 или МД-46, продували аргоном и после установления постоянной температуры в реактор вводили раствор ПФДАП в тех же самых растворителях. Концентрацию ДФПГ определяли колориметрически, на фотоэлектроколориметре ФЭК КФК-2 по изменению оптической плотности в пробах, отобранных с определенными промежутками времени (для 30 °С и 40 °С – 1 ч; для 50 °С – 0,5 ч). Для этого использовали две кюветы одинаковой рабочей длины. В одну из них наливали растворитель, в другую – исследуемое вещество (раствор ПФДАП). Сначала в световой пучок помещали кювету с растворителем, затем она замещается на кювету с исследуемым раствором. По шкале колориметра, соответствующей единицам оптической плотности (D), снимали показания. Концентрацию исследуемого вещества находили по градуировочной кривой или таблице (зависимость оптической плотности от концентрации).

### **2.4 Определение состава продуктов термического разложения ПФДАП**

Термическое разложение ПФДАП в среде органического растворителя проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 1000 мл, который снабжен манометром, предохранительной мембраной, термопарой и кранами для отбора проб газовой и жидкой фаз. Перед началом процесса реактор охлаждали до температуры 0 °С и вакуумировали, затем после загрузки раствора ПФДАП в реактор подавали инертный газ (аргон). Реактор выдерживали в обогреваемой

«качалке» при  $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение  $(4\div 6)$  ч; после охлаждения брали пробы газовой и жидкой фаз для анализа. Количество разложившихся пероксидов определяли йодометрическим титрованием (см. 2.1) по разнице концентраций в растворе пероксидов до и после разложения.

Газообразные продукты распада ПФДАП анализировали методом газовой хроматографии на детекторе-катарометре. Колонки длиной 1,8 и 3 м заполняли: поропаком Р, прокаленным при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  с молекулярным ситом  $5\text{ \AA}$ , активированным углем. В качестве газа-носителя использовали гелий, расход которого составляет 15 мл/мин. Температуру в испарителе и катарометре поддерживали  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в колонках  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Подготовка колонок: колонки промывали последовательно 3%-м водным раствором ПАВ, затем водой, ацетоном, диэтиловым эфиром, этиловым спиртом, после чего сушили в течение 24 часов при температуре  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Заполнение фазы проводили в распрямленные колонки под вакуумом при простукивании, после чего колонкам придавали форму спирали диаметром 20 см.

Жидкие продукты распада ПФДАП определяли методом ИК Фурье – спектроскопии на ИК-Фурье спектрофотометре IRPrestige-21. Образцы растворов ПФДАП помещали внутрь измерительной кюветы с плоскопараллельными стенками для регистрации спектров.

## **2.5 Растворимость ТФЭ в реакционной массе**

Концентрацию ТФЭ в реакционной массе определяли по растворимости ТФЭ в исследуемых растворителях R-113, RC-316 и МД-46. Растворимость ТФЭ определялась для рабочего интервала температур стадии сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141.

Растворимость ТФЭ определяли в реакторе из нержавеющей стали объемом 0,2 л, снабженном мешалкой, рубашкой, термопарой, позволяющей измерять температуру реакции с точностью до  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и манометром с точностью 0,01 МПа.

В вакуумированный реактор загружали исследуемый растворитель в количестве 150 мл и подавали ТФЭ до давления 0,3 МПа при температуре  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Значение давления в реакторе регистрировали. Далее повышали температуру на 10 °С, выдерживали при этой температуре в течение 1 часа для установления равновесия, снова записывали значение давления в реакторе. Температуру повышали каждый раз на 10 °С до значения 50 °С. Т.о. экспериментально получили значения давления в процессе растворения ТФЭ при повышении температуры на каждые 10 °С. Имея эти значения, определяли концентрацию ТФЭ в газовой и жидкой фазе для расчета константы Генри, которая характеризует растворимость:

$$K_H = \frac{C_{ж}}{C_{газ}},$$

где  $C_{ж}$  – концентрация тетрафторэтилена в жидкой фазе (моль·л<sup>-1</sup>),

$C_{газ} = \frac{P}{RT}$  – концентрация тетрафторэтилена в газовой фазе (моль·л<sup>-1</sup>),

P – давление ТФЭ (Мпа);

R – универсальная газовая постоянная (л·мПа /°К·моль)

T – температура, °К.

## 2.6 Иницирование сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141

Сополимеризацию вели в диапазоне температур 30 ÷ 50 °С, в диапазоне давления 0,35 – 0,55 МПа.

Сополимеризацию ТФЭ и мономера ФС-1541 осуществляли в реакторе из нержавеющей стали Х18Н10Т объемом 200 мл с рубашкой и рамной мешалкой (n = 300 об·мин<sup>-1</sup>). Температура процесса поддерживалась температурой теплоносителя ультратермостата с точностью ± 0,1 °С.

Лабораторная установка для синтеза сополимера ТФЭ и ФС-141 включает (рисунок 2.3):

- баллон с ТФЭ (Е1), в качестве которого использовался стандартный баллон объемом 40л, заправляемый на заводе до нетто 2,5 кг;

- адсорбер из нержавеющей стали (K1) объемом 0,3 л, заполненный активированным углем;
- баллон – буферная емкость (E2), в качестве которой использовался стандартный баллон объемом 2 л, применяемый для более точного измерения количества поданного в реактор ТФЭ;
- реактор-полимеризатор (P1) – аппарат с рубашкой, снабженный мешалкой, термопарой, манометром, вентилями подачи ТФЭ, азота и вакуума;
- ультратермостат (X1), обеспечивающий поддержание температуры в реакторе с высокой точностью 0,1 °С.

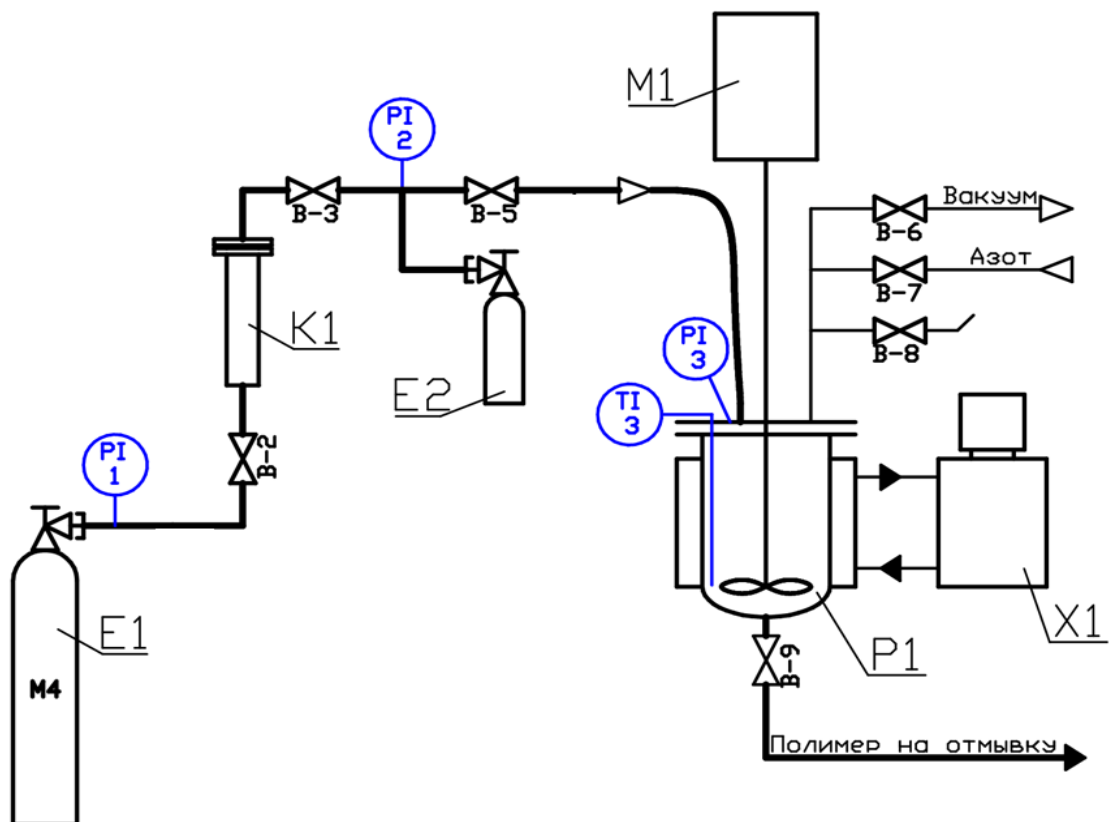


Рисунок 2.3 - Схема лабораторной установки для изучения процесса сополимеризации тетрафторэтилена и мономера ФС-141

Загрузку растворителя, мономера ФС-141 и раствора инициатора осуществляли через загрузочный люк в крышке реактора. После загрузки реактор охлаждали до минус 10 °С, вакуумировали и заполняли инертным газом, излишки которого стравливали до атмосферного давления, чтобы не допускать попадания в

реактор кислорода воздуха. Данную последовательность операций проводили трижды для удаления кислорода.

Вакуумированный реактор нагревали до заданной температуры (30, 40 и 50 °С) и подавали ТФЭ из баллона (Е1) через адсорбер с активированным углем (К1) для удаления триэтиламина (ТЭА). ТЭА является ингибитором самопроизвольной полимеризации ТФЭ и присутствует в баллоне в количестве не менее 0,002 %. Перед подачей ТФЭ в реактор ТЭА должен быть удален, чтобы не ингибировать сополимеризацию ТФЭ и ФС-141.

В реактор Р1 через загрузочный люк в крышке загружали растворитель, мономер ФС-141 и раствор инициатора. Устанавливали необходимую температуру в реакторе Р1 при помощи термостата, подавали ТФЭ через вентиль В3 до рабочего значения и включали мешалку (обороты мешалки контролировали регулятором частоты тока). После этого из баллона с ТФЭ через вентиль В2, подавали ТФЭ. Постоянство температуры реакционной массы поддерживали температурой теплоносителя термостата Х1. В реакторе Р1 поддерживали постоянное заданное давление (0,35 – 0,55 МПа) за счет подачи ТФЭ. После подачи в реактор заданного количества ТФЭ процесс сополимеризации останавливали. Для этого закрывали вентиль подачи ТФЭ - В3, реактор охлаждали до комнатной температуры, стравливали непрореагировавший ТФЭ на рассеивание в линию сдувки через вентиль В8 и выгружали реакционную массу через В9 в емкость, вдвое большую по объему, чем реактор Р1. Полученная реакционная масса при конверсии мономера ФС-141 20-25 % имеет желеобразную консистенцию. Такая невысокая степень конверсии позволяет без труда соблюдать необходимое концентрационное соотношение между ТФЭ и мономером ФС-141 в растворе путем поддержания постоянного давления ТФЭ, для того, чтобы предотвратить образование реакционной массы в виде сильно набухающего геля. Образование геля делает затруднительным эффективное перемешивание, т.к. образующийся сополимер не растворим во фреонах или перфторуглеродах. Поэтому сополимеризация в органической среде сопряжена с

трудоемкими стадиями выделения сополимера и отделения мономера ФС-141, что исключается при невысоких значениях конверсии мономера.

Полученную реакционную массу промывали хлороформом от непрореагировавшего ФС-141 и от продуктов разложения инициатора: в реакционную массу добавляли равное по объему реакционной массы количество хлороформа, перемешивали 15 мин и фильтровали. Осадок сополимера промывали хлороформом до тех пор, пока содержание ФС-141 (хроматографически) в фильтрате не снизится до 0,05 % (7-9 раз). Отработанные растворы хлороформа сливали вместе и направляли на очистку ректификацией. После промывки хлороформом полимер принимает вид легко фильтруемого порошка.

Полученный порошок сополимера направляли на сушку. Сушка сополимера Ф-4СФ осуществлялась в сушильном шкафу при постоянной температуре 60 °С в вакууме 1 кПа. При этом сополимер периодически разрыхляли и взвешивали на лабораторных весах, предварительно охладив его до комнатной температуры. Продолжительность сушки - до постоянного веса сополимера. Высушенный сополимер в переносном контейнере передавали на стадию переработки.

## **2.7 Определение состава сополимера (эквивалентной массы)**

Определение ЭМ сополимера Ф-4СФ осуществляли методом ИК Фурье – спектроскопии на ИК-Фурье спектрофотометре IRPrestige-21 (по технической документации фирмы « Shimadzu», Япония), подробно описанном в работе [103]. Метод основан на получении ИК-спектров сополимера Ф-4СФ, которые характеризуются набором полос, связанных с содержанием или превращением сульфонилфторидных групп в сополимере Ф-4СФ.

Образец для определения представляет собой пленку, полученную из порошкообразного сополимера с помощью пресса гидравлического ПГПР. Для получения образца брали навеску высушенного сополимера массой 0,4 г (для получения пленки толщиной 50 мкм), помещали в предварительно разогретую до

200 °С камеру пресса и выдерживали при давлении 20 МПа (200 атм) в течение 5 мин. Готовый образец пленки передавали на ИК-спектрометр.

## 2.8 Определение показателя текучести расплава сополимера

Метод определения показателя текучести расплава (ПТР) сополимера состоит в определении массы исследуемого сополимера, экструдированного из прибора в течение 10 мин при заданной температуре и давлении. Измеряется в г/10 мин. Для определения ПТР используется установка ИИРТ-5М (рисунок 2.4):

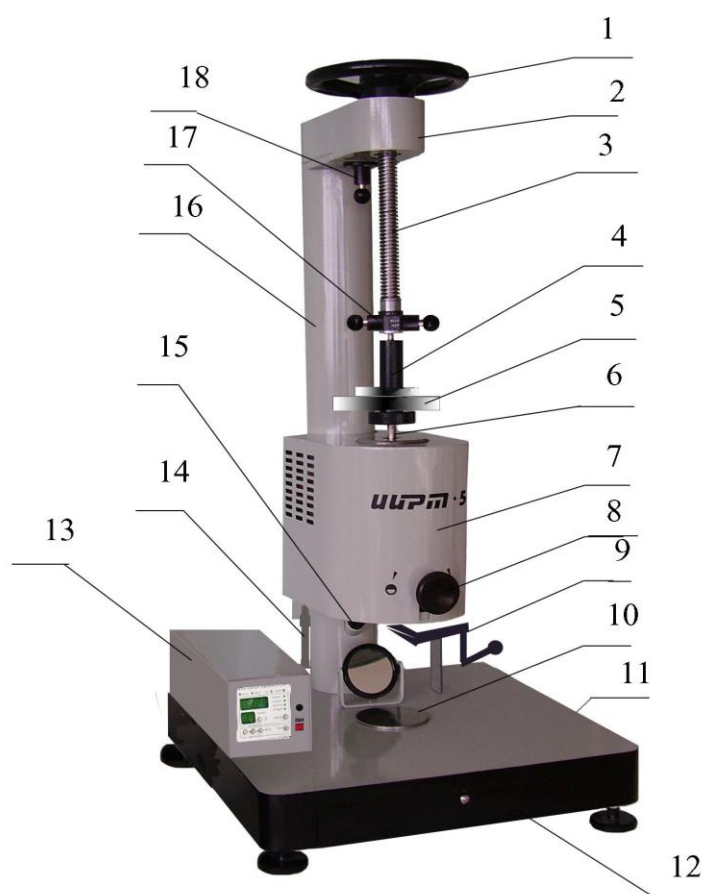


Рисунок 2.4 - Установка для определения показателя текучести расплава сополимера

1 - штурвал; 2 – привод; 3 –ходовой винт; 4 - держатель грузов; 5 – комплект грузов; 6 – поршень; 7 – термостат в кожухе; 8 - ручка держателя капилляра; 9 – устройство среза образцов; 10 – столик с зеркалом; 11 – основание; 12 – ящик с комплектом ЗИП-О; 13 – блок управления; 14 – упор; 15 – подсветка капилляра; 16 – стойка; 17 – фиксатор держателя грузов; 18 – фиксатор привода.

Определения проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 11645-73. Помещенный в экструзионную камеру образец сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 нагревали. Необходимую для испытаний температуру создавали с помощью нагревателей и поддерживали автоматически регулятором температуры. Давление на термопласте создавали за счет воздействия поршня с грузом. Через определенные интервалы времени, измеряемые с помощью секундомера, отсекали отрезки экструдированного материала, взвешивали на весах и определяли ПТР согласно формуле:

$$ПТР_{(T,P)} = \frac{t \cdot m}{\tau},$$

Где Т – температура испытания, °С – 270 °С;

Р – нагрузка, кг – 2,16 кг;

t – стандартное время, с;

m – средняя масса экструдированных отрезков, г;

τ – интервал времени между двумя последовательными отсечениями отрезков, с.

За результат испытания принимали среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала, допускаемые расхождения по массе между которыми не должны превышать 5 %.

## 2.9 Получение ИОМ методом полива из раствора сополимера

Изготовление мембран поливным способом проводилось на специально сконструированной установке, которая позволяет формировать достаточно большие по площади и тонкие поливные мембраны с регулированием скорости испарения растворителя с последующим отжигом полученных мембран для закрепления механических свойств (рисунок 2.5) [46].

Установка представляет из себя шкаф из нержавеющей стали размером 600x400x300 мм с теплоизоляцией. Сверху установка закрывается прозрачной крышкой из фторопласта Ф-4МД, в которой установлена инфракрасная лампа

мощностью 1 кВт. Внутри устанавливается стекло с отбортовкой из силиконового герметика высотой 5 мм. Стекло фиксируется на эксцентриках на 2/3 глубины шкафа. В дне установки имеется отверстие для слива испарившегося растворителя.

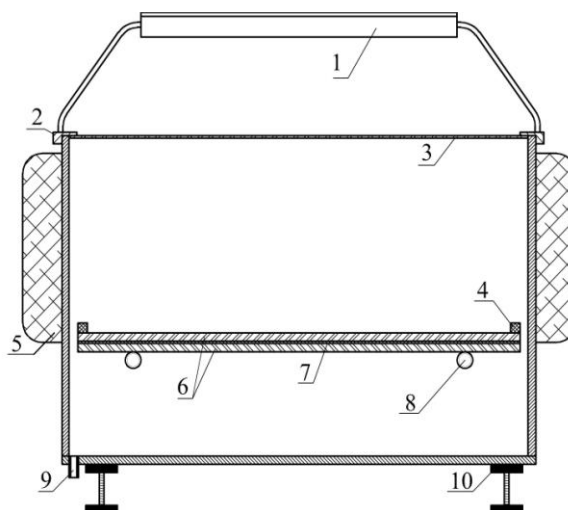


Рисунок 2.5 - Установка для изготовления ИОМ методом полива из раствора сополимера

1- ИК излучатель; 2 – крышка; 3 – прозрачная фторопластовая пленка; 4 – силиконовый бортик; 5 – теплоизоляция; 6 – закаленное стекло; 7 – алюминиевая фольга; 8 – опоры стекла; 9 – штуцер слива растворителя; 10 – регулируемые опоры.

Полученный порошок сополимера содержит сульфотриидные группы, которые необходимо перевести в сульфокислотные. Для этого полученный порошок сополимера Ф-4СФ обрабатывали 5 % водным раствором гидроксида натрия (соотношение NaOH (5 %-й) : сополимер = 1:1 по массе) в течение 2 ч при температуре 90 °С. Натриевую соль сополимера промывали водой до pH = 7 и сушили при T = 60 °С до постоянной массы.

Из сухого гидролизованного сополимера готовили 3-4 %-й раствор в диметилформамиде (ДМФА). В качестве растворителя использовали ДМФА, так как в нем получается наиболее равномерный раствор сополимера, не содержащий

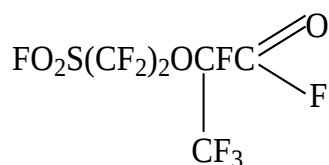
видимых включений. Равномерность раствора оценивали визуально. Раствор сополимера в ДМФА готовили при  $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов в стеклянной колбе объемом 1 л, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Для одной загрузки в установку получения мембраны толщиной  $\approx 50\text{ мкм}$  необходимо приготовить 550 г раствора гидролизованного сополимера в ДМФА.

Раствор сополимера выливали на закаленное стекло установки, стараясь сделать это медленно, чтобы исключить образование пузырьков воздуха. Затем раствор постепенно нагревали до температуры подложки  $72\text{-}75\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживали в течение 2-3 часов до полного испарения ДМФА. Затем, не вынимая пленку из установки, поднимали температуру до  $170\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживали её при этой температуре в течение 1-2 часов для отжига, чтобы закрепить механические (прочностные) свойства будущей мембраны. Для получения конечной протонпроводящей мембраны пленка после стадии отжига обрабатывалась 10 % раствором азотной кислоты. Полученная мембрана промывалась дистиллированной водой до  $\text{pH} = 6\text{-}7$  и сушилась при комнатной температуре в среде аргона до постоянного веса. Мембрану упаковывали между двух слоев полиэтиленовых пленок и хранили в таком виде.

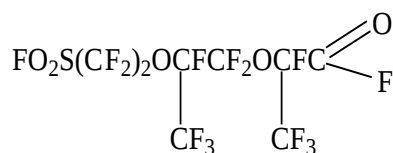
### ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основная задача настоящей работы состояла в синтезе новых диацилпероксидов из промежуточных продуктов производства мономера ФС-141, изучении свойств новых синтезированных перфторированных диацилпероксидов, а также в проверке возможности их использования в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141. Очевидно, что выбор оптимального инициатора, позволяющего получить сополимер и ионообменные мембраны на его основе с необходимой структурой и заданными характеристиками, имеет первостепенное значение.

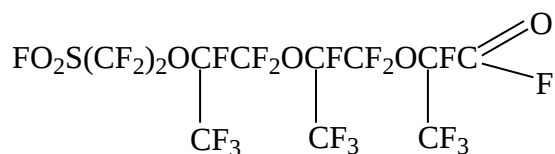
Для получения равномерного по составу, стабильного сополимера целесообразно использовать в качестве инициаторов при сополимеризации схожие по структуре соединения. Поэтому в представленной работе предложено использовать в качестве инициаторов радикальной сополимеризации ПФДАП из сульфосодержащих фторангидридов, образующихся на стадии получения исходного перфторсульфомономера ФС-141 в качестве промежуточных и побочных продуктов. Выделенные фторангидриды представляют из себя продукты присоединения 1, 2 или 3 молекул окиси гексафторпропилена и имеют следующие формулы:



2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3оксаперфторпентаноил фторид (ФС-101) - промежуточный продукт стадии синтеза мономера ФС-161, образующийся во второй стадии синтеза мономера ФС-141

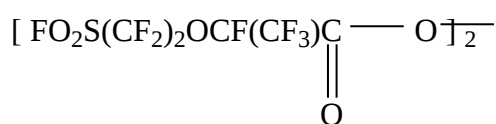


2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноил фторид (ФС-161) - основной продукт второй стадии синтеза мономера ФС-141

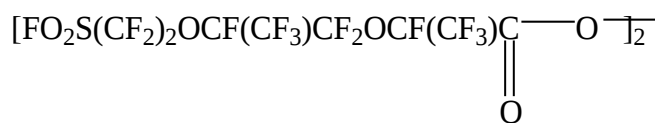


2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9-триоксаперфторундеканоил фторид (ФС-221) - побочный продукт стадии синтеза мономера ФС-161, образующийся во второй стадии синтеза

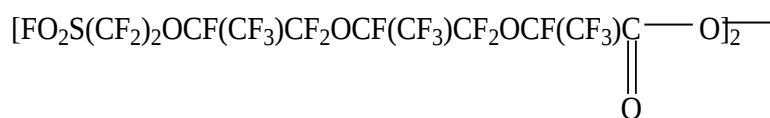
Из представленных фторангидридов впервые получены соответствующие перфторированные диацилпероксиды:



бис-(2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил)пероксид (ДАП-101)



бис-(2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноил)пероксид (ДАП-161)



бис-(2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9 триоксаперфторундеканоил)пероксид (ДАП-221)

Новые пероксиды имеют сходное с сополимером структурное строение, содержат такие же функциональные группы, как и мономер ФС-141, а также по своим характеристикам и свойствам не уступают, а в некоторых случаях даже превосходят ДАП-Ц. В данной работе в качестве прототипа инициатора сополимеризации был использован ДАП-Ц, который применялся ранее как инициатор сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141, и все вновь полученные инициаторы сравнивались с ДАП-Ц.

### 3.1 Исследование синтеза ПФДАП

Синтез перфторированных диацилпероксидов основан на реакции взаимодействия соответствующих фторангидридов перфторкарбоновых кислот с пероксидом натрия. Синтез ведется при перемешивании (мешалка турбинного типа), в среде органического растворителя хладона R-113 и при температуре минус 10 °С. Органический растворитель обеспечивает большую однородность смеси, а также исключает гидролиз фторангидридов и образующихся пероксидов. Схему синтеза можно описать уравнением (рисунок 3.1):



Рисунок 3.1 Синтез перфтордиацилпероксидов

Концентрацию полученного пероксида в растворителе определяли йодометрическим титрованием в среде уксусной кислоты и хлороформа с использованием спиртового раствора NaJ.

Выход ПФДАП при взаимодействии перфторалканоилфторидов с пероксидом натрия в смеси воды и хладона R-113 определяется конкуренцией двух реакций (рисунок 3.2):

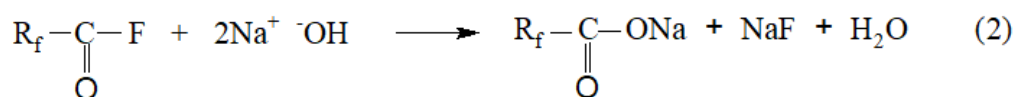
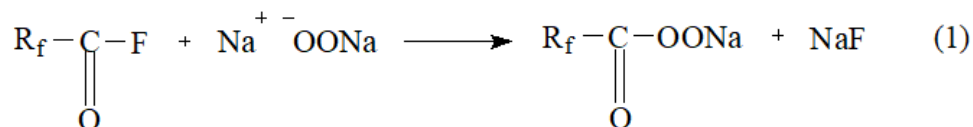


Рисунок 3.2 Конкурирующие реакции при взаимодействии перфторалканоилфторидов

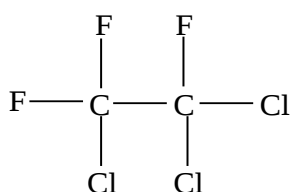
Реакция (2) приводит к снижению выхода пероксида за счет гидролиза перфторангидрида до перфторкарбоновой кислоты, а в присутствии гидроокиси щелочного металла – до соли соответствующей кислоты. Присутствие в реакционной смеси солей перфторкарбоновых кислот затрудняет процесс выделения перфторпероксидов из-за высокой эмульгирующей способности данных солей. При синтезе исследуемых ПФДАП образующееся количество соответствующей перфторкарбоновой кислоты (или ее соли) может достигать 24 %. Промывка водой растворов диацилпероксидов от примесей кислотного характера затруднена, т.к. высокомолекулярные перфторкарбоновые кислоты ограниченно растворяются в воде и обладают эмульгирующей способностью. Проводились эксперименты по нейтрализации кислот газообразным аммиаком при минус 20 °С, адсорбции перфторкарбоновых кислот и их солей активированным углем марки АГ-3 и промывка реакционной смеси насыщенным водным раствором NaHCO<sub>3</sub>. Применение газообразного аммиака не допустимо, т.к. при подобной обработке пероксиды разрушаются, использование

активированного угля также не привело к положительному результату. При контакте растворов ПФДАП с активированным углем скорость адсорбции кислоты эквивалентна скорости распада пероксида, так что концентрация кислоты и пероксида убывают одинаково. Удовлетворительная очистка раствора пероксида от кислоты и ее солей достигается при обработке реакционной массы насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  при температуре минус 10 °С. Промывка ведется при пониженной температуре во избежание преждевременного разложения пероксида. В этом случае содержание кислоты снижается до 0,07 % при относительно небольших потерях пероксида.

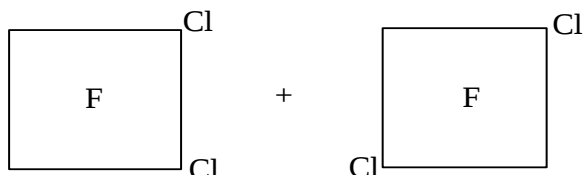
Процесс гидролиза фторангидридов, протекающий при использовании водных растворов реагентов при синтезе ПФДАП и при определении их концентрации, затрудняет получение чистых продуктов. Поэтому синтез перфторированных пероксидов и метод определения их концентрации требует изменения методик, приведенных ранее. Это объясняется прежде всего необходимостью получения более высоких выходов получаемых ПФДАП, для чего в стандартные методики внесены дополнительные операции и изменения, такие как использование сухого пероксида натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  в процессе изучения синтеза ПФДАП, а также применение спиртового раствора  $\text{NaI}$  при йодометрическом титровании. Использование сухого  $\text{Na}_2\text{O}_2$  требует соблюдения определенных мер безопасности, в частности, недопустим контакт пероксида с водой, сопровождающийся значительным выделением тепла. Бурное разложение начинается при 540 °С, плавится пероксид натрия выше 596 °С и полностью отдает свой активный кислород при 675 °С.

Использование в синтезе ПФДАП сухого  $\text{Na}_2\text{O}_2$  позволило значительно снизить степень гидролиза исходных фторангидридов и получить конечные продукты с выходом 65-85 % в зависимости от фторангидрида.

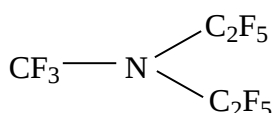
Как было сказано выше, синтез ПФДАП проводится в среде органического растворителя. В качестве растворителей использовались:



R-113 (1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан)



RC-316 (смесь изомеров гексафтордихлорциклобутана)



МД-46 (перфторметилдиэтиламин)

В таблице 3.1 приведены значения концентрации в реакционной массе и выхода ПФДАП в разных растворителях (концентрация определяется йодометрическим титрованием, выход рассчитывается по массе загруженного фторангидрида):

Таблица 3.1 - Выход ПФДАП в различных растворителях

| ПФДАП   | Растворитель | Концентрация ПФДАП, г/мл | Выход ПФДАП, % |
|---------|--------------|--------------------------|----------------|
| ДАП-Ц   | R - 113      | 0,062                    | 78             |
|         | RC -316      | 0,058                    | 72             |
|         | МД-46        | 0,056                    | 68             |
| ДАП-101 | R - 113      | 0,020                    | 61             |
|         | RC -316      | 0,021                    | 60             |
|         | МД-46        | 0,019                    | 54             |
| ДАП-161 | R - 113      | 0,025                    | 58             |
|         | RC -316      | 0,024                    | 56             |
|         | МД-46        | 0,021                    | 52             |
| ДАП-221 | R - 113      | 0,021                    | 42             |
|         | RC -316      | 0,019                    | 42             |
|         | МД-46        | 0,020                    | 38             |

ДАП-Ц удалось получить с наибольшим выходом 78 %. Синтезированные аналогичным способом ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221, имеют меньший выход, причем выход снижается при увеличении длины алкильного радикала.

Для увеличения выхода пероксидов необходимо установить влияние температуры синтеза, эффективности перемешивания и типа растворителя в процессе получения ПФДАП.

**Влияние температуры** При повышении температуры синтеза наблюдается снижение выхода пероксидов за счет увеличения скорости разложения (таблица 3.2).

Таблица 3.2 - Зависимость концентрации и выхода ПФДАП от температуры синтеза в растворителе гексафтордихлорциклобутане (РС-316) при эффективности перемешивания  $Re = 47000$

| ПФДАП   | Температура, °С | Концентрация ПФДАП, г/мл | Выход ПФДАП, % |
|---------|-----------------|--------------------------|----------------|
| ДАП-Ц   | -10             | 0,061                    | 78             |
|         | 0               | 0,052                    | 60             |
|         | 10              | 0,041                    | 45             |
|         | 18              | 0,030                    | 34             |
| ДАП-101 | -10             | 0,021                    | 60             |
|         | 0               | 0,018                    | 52             |
|         | 10              | 0,010                    | 46             |
|         | 18              | 0,006                    | 38             |
| ДАП-161 | -10             | 0,025                    | 56             |
|         | 0               | 0,021                    | 49             |
|         | 10              | 0,016                    | 36             |
|         | 18              | 0,010                    | 31             |
| ДАП-221 | -10             | 0,021                    | 42             |
|         | 0               | 0,017                    | 32             |
|         | 10              | 0,011                    | 27             |
|         | 18              | 0,008                    | 20             |

Оптимальной температурой синтез ПФДАП является минус 10 °С. При повышении температуры синтеза скорость разложения ПФДАП увеличивается и следует учитывать негативное влияние продуктов распада пероксидов и продуктов гидролиза исходных фторангидридов на выход ПФДАП. Понижение температуры реакции ниже минус 10 °С замедляет образование ПФДАП, что приводит к увеличению продолжительности синтеза.

### **Эффективность перемешивания.**

Для устранения диффузионных ограничений изучено влияние эффективности перемешивания на процесс синтеза ПФДАП.

Таблица 3.3 - Концентрация и выход ПФДАП в зависимости от скорости перемешивания в растворителе РС-316 при температуре Т минус 10 °С

| ПФДАП   | Re    | Концентрация<br>ПФДАП, г/мл | Выход ПФДАП, % |
|---------|-------|-----------------------------|----------------|
| ДАП-Ц   | 6100  | 0,057                       | 53             |
|         | 18500 | 0,057                       | 76             |
|         | 30800 | 0,057                       | 78             |
|         | 47000 | 0,058                       | 78             |
| ДАП-101 | 6100  | 0,019                       | 37             |
|         | 18500 | 0,020                       | 59             |
|         | 30800 | 0,021                       | 60             |
|         | 47000 | 0,021                       | 60             |
| ДАП-161 | 6100  | 0,020                       | 39             |
|         | 18500 | 0,020                       | 54             |
|         | 30800 | 0,020                       | 56             |
|         | 47000 | 0,021                       | 56             |
| ДАП-221 | 6100  | 0,019                       | 31             |
|         | 18500 | 0,019                       | 42             |
|         | 30800 | 0,020                       | 42             |
|         | 47000 | 0,020                       | 42             |

При синтезе исследуемых ПФДАП в растворителе RC-316 эффективность перемешивания определяется для мешалки турбинного типа с помощью критерия Рейнольдса:

$$Re = (nd^2\rho)/\mu,$$

где  $n$  – обороты мешалки (100, 300, 500 и 760 об/с);

$d$  – диаметр мешалки = 0,064 м;

$\rho$  – плотность реакционной среды (плотность RC-316 при минус 10°C = 1678 кг/м<sup>3</sup>);

$\mu$  – вязкость реакционной среды (вязкость RC-316 при минус 10 °C = 0,1131 Па/с), т.о. для синтеза ПФДАП в RC-316 при температуре минус 10 °C при минимальном числе оборотов мешалки 100 об/с:

$$Re = (100 \cdot 0,064^2 \cdot 1688) / 0,1125 = 6146$$

Значение критерия  $Re\ 6146 < 10000$  соответствует переходному режиму от ламинарного к турбулентному, следовательно, перемешивание во время синтеза при оборотах мешалки 100 об/с недостаточно интенсивно во всем объеме реакционной массы, т.е. малоэффективно. Это подтверждают данные таблицы 3.3, из которой видно, что при увеличении числа оборотов мешалки (при переходе от ламинарного режима перемешивания к турбулентному, когда  $Re \geq 10000$ ), выход продуктов вначале возрастает и далее практически не изменяется. Интенсивность перемешивания оказывает влияние на выход пероксидов только при ламинарном режиме проведения процесса, когда  $Re \leq 10000$ . Таким образом, вести синтез целесообразно при наибольшем числе оборотов мешалки ( $n = 780$  об/с, т.е. в турбулентном режиме), улучшая контакт реагентов, находящихся в разных слоях водном и органическом.

### **Влияние растворителя.**

Значения концентрации и выхода пероксидов в разных растворителях, представлены в таблице 3.1.

Влияние растворителя обусловлено различной растворимостью исходного перфторированного сульфонилфторида в соответствующем растворителе [108]. В хладоне R-113 растворимость ФС-101, ФС-161 и ФС-221 несколько выше, поэтому выход и концентрация соответствующих ПФДАП в R-113 больше. В растворителях RC-316 и МД-46 получены меньшие значения выхода ПФДАП, но отличия не значительны.

### 3.2 Анализ и идентификация ПФДАП

Основная часть существующих методов анализа пероксидных соединений основана на окислительной способности пероксидной группы. Применение хроматографических методов для исследуемых ПФДАП затруднено из-за неустойчивости пероксидов при повышенных температурах. Хроматографически можно проанализировать продукты распада пероксидов. Для идентификации же ПФДАП следует применять химические методы анализа для определения функциональных (пероксидных) групп и спектральные методы анализа, включая ИК-спектроскопию и ЯМР-спектроскопию, для определения структуры перфторуглеродного скелета.

К химическим методам анализа относится йодометрический анализ, основанный на восстановлении пероксидной группы иодид-ионом. Выделяющийся йод определяют с помощью титриметрического титрования тиосульфатом натрия (рисунок 3.3):

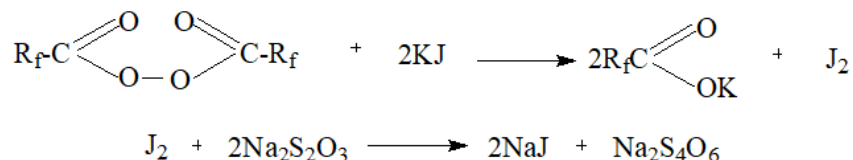


Рисунок 3.3 Реакции при проведении йодометрического анализа

В реакциях с иодид-ионом пероксидные соединения выступают в качестве электрофильных реагентов. Для титрования изначально использовали насыщенный водный раствор иодида калия. В ходе работы методику определения концентрации ПФДАП изменили, используя насыщенный раствор иодида натрия в изопропиловом спирте. Использование спиртового раствора NaJ при

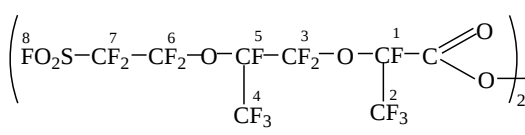
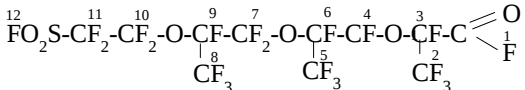
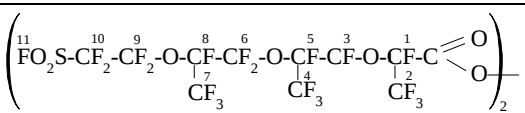
определении концентрации ПФДАП вместо водного раствора КJ обеспечивает однородную гомогенную среду при проведении анализа. Это позволяет получить более точные результаты титрования при более полном взаимодействии реагентов.

Все исследуемые образцы ПФДАП подтвердили положительную реакцию на пероксидные группы, концентрации рассчитывались по формуле, приведенной в п. 2.1. В связи с этим можно сделать вывод о том, что все исследуемые вещества являются пероксидами.

Для определения закономерностей структуры исследуемых ПФДАП применяется метод ЯМР высокого разрешения на ядрах  $^{19}\text{F}$ . Спектры  $^{19}\text{F}$  ЯМР регистрировали на спектрометре АМ-500 «Bruker Spectrospin» на частоте 470,6 МГц. Величины химических сдвигов измеряли по отношению к внешнему эталону – фтортрихлорметану, вводимому в исследуемые образцы барботированием в течение 1 ч для повышения воспроизводимости результатов анализа.

Таблица 3.4 - Данные спектров  $^{19}\text{F}$  ЯМР ПФДАП

| Структура соединения                                                                                                                                  | № атома | $\delta_{\text{F}}$ , м.д. | Характер сигнала | $J_{\text{F-F}}$ , Гц                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------|------------------|------------------------------------------------------------|
| $\text{FO}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{F}$ <p>ФС-101</p>                               | 1       | 25,2                       | квартет          | $^1\text{F}-^2\text{F}$ 10,1                               |
|                                                                                                                                                       | 2       | <b>-80,0</b>               | дублет           | $^2\text{F}-^1\text{F}$ 10,1                               |
|                                                                                                                                                       | 3       | -131,1                     | дублет           | $^3\text{F}-^4\text{F}$ 20,5                               |
|                                                                                                                                                       | 4       | -90,7                      | мультиплет       | $^4\text{F}-^6\text{F}$ 12,7; $^4\text{F}-^3\text{F}$ 20,5 |
|                                                                                                                                                       | 5       | -115,1                     | триплет          | $^5\text{F}-^4\text{F}$ 5,5                                |
|                                                                                                                                                       | 6       | 42,2                       | триплет          | $^6\text{F}-^4\text{F}$ 12,7                               |
| $\left( \text{FO}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O} \right)_2$ <p>ДАП-101</p>             | 1       | -131,1                     | дублет           | $^1\text{F}-^3\text{F}$ 20,5                               |
|                                                                                                                                                       | 2       | <b>-80,5</b>               | дублет           | $^2\text{F}-^1\text{F}$ 10,1                               |
|                                                                                                                                                       | 3       | -90,7                      | мультиплет       | $^3\text{F}-^5\text{F}$ 12,7; $^3\text{F}-^4\text{F}$ 20,5 |
|                                                                                                                                                       | 4       | -115,1                     | триплет          | $^4\text{F}-^3\text{F}$ 5,5                                |
|                                                                                                                                                       | 5       | 42,2                       | триплет          | $^5\text{F}-^3\text{F}$ 12,7                               |
| $\text{FO}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{F}$ | 1       | 26,1                       | триплет          | $^1\text{F}-^2\text{F}$ 13,0                               |
|                                                                                                                                                       | 2       | <b>-81,3</b>               | дублет           | $^2\text{F}-^1\text{F}$ 13,0                               |
|                                                                                                                                                       | 3       | -130,2                     | триплет          | $^3\text{F}-^4\text{F}$ 20,4                               |
|                                                                                                                                                       | 4       | -80,6                      | мультиплет       | $^4\text{F}-^5\text{F}$ 12,7; $^4\text{F}-^3\text{F}$ 20,5 |

|                                                                                                |     |              |            |                                                                                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------------|------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| ФС-161                                                                                         | 5   | -82,3        | дублет     | $^5\text{F}-^4\text{F}$ 20,4                                                   |
|                                                                                                | 6   | -145,6       | триплет    | $^6\text{F}-^7\text{F}$ 20,4                                                   |
|                                                                                                | 7   | -92,0        | мультиплет | $^7\text{F}-^9\text{F}$ 12,7; $^7\text{F}-^6\text{F}$ 20,5                     |
|                                                                                                | 8   | -115,9       | триплет    | $^8\text{F}-^9\text{F}$ 20,4                                                   |
|                                                                                                | 9   | 42,0         | триплет    | $^9\text{F}-^7\text{F}$ 20,4                                                   |
| ДАП-161<br>   | 1   | -130,2       | триплет    | $^1\text{F}-^3\text{F}$ 20,4                                                   |
|                                                                                                | 2   | <b>-81,8</b> | дублет     | $^2\text{F}-^1\text{F}$ 13,0                                                   |
|                                                                                                | 3   | -80,6        | мультиплет | $^3\text{F}-^4\text{F}$ 12,7; $^1\text{F}-^2\text{F}$ 20,5                     |
|                                                                                                | 4   | -82,3        | дублет     | $^4\text{F}-^3\text{F}$ 20,4                                                   |
|                                                                                                | 5   | -145,6       | триплет    | $^5\text{F}-^6\text{F}$ 20,4                                                   |
|                                                                                                | 6   | -92,0        | мультиплет | $^6\text{F}-^8\text{F}$ 12,7; $^6\text{F}-^7\text{F}$ 20,5                     |
|                                                                                                | 7   | -115,9       | триплет    | $^7\text{F}-^8\text{F}$ 20,4                                                   |
|                                                                                                | 8   | 42,0         | триплет    | $^8\text{F}-^6\text{F}$ 20,4                                                   |
| ФС-221<br>    | 1   | 27,4         | триплет    | $^1\text{F}-^3\text{F}$ 20,4                                                   |
|                                                                                                | 2   | <b>-80,7</b> | дублет     | $^2\text{F}-^1\text{F}$ 12,6                                                   |
|                                                                                                | 3   | -129,8       | триплет    | $^3\text{F}-^4\text{F}$ 20,4                                                   |
|                                                                                                | 4,7 | -84,7        | мультиплет | $^{4(7)}\text{F}-^{5(8)}\text{F}$ 10,7; $^{4(7)}\text{F}-^{3(4)}\text{F}$ 20,4 |
|                                                                                                | 5,8 | -82,3        | дублет     | $^{8(5)}\text{F}-^{10(7)}\text{F}$ 10,7                                        |
|                                                                                                | 6,9 | -145,6       | триплет    | $^{9(6)}\text{F}-^{10(7)}\text{F}$ 10,7                                        |
|                                                                                                | 10  | -91,5        | мультиплет | $^{11}\text{F}-^{12}\text{F}$ 12,7; $^{10}\text{F}-^9\text{F}$ 20,5            |
|                                                                                                | 11  | -116,1       | триплет    | $^{11}\text{F}-^{10}\text{F}$ 5,5                                              |
|                                                                                                | 12  | 41,8         | триплет    | $^{12}\text{F}-^{10}\text{F}$ 14,2                                             |
| ДАП-221<br> | 1   | -129,8       | триплет    | $^1\text{F}-^3\text{F}$ 20,4                                                   |
|                                                                                                | 2   | <b>-81,2</b> | дублет     | $^2\text{F}-^1\text{F}$ 12,6                                                   |
|                                                                                                | 3,6 | -84,7        | мультиплет | $^{3(6)}\text{F}-^{4(7)}\text{F}$ 10,7; $^{3(6)}\text{F}-^{2(3)}\text{F}$ 20,4 |
|                                                                                                | 4,7 | -82,3        | дублет     | $^{7(4)}\text{F}-^{9(6)}\text{F}$ 10,7                                         |
|                                                                                                | 5,8 | -145,6       | триплет    | $^{8(5)}\text{F}-^{9(6)}\text{F}$ 10,7                                         |
|                                                                                                | 9   | -91,5        | мультиплет | $^{10}\text{F}-^{11}\text{F}$ 12,7; $^9\text{F}-^8\text{F}$ 20,5               |
|                                                                                                | 10  | -116,1       | триплет    | $^{10}\text{F}-^9\text{F}$ 5,5                                                 |
|                                                                                                | 11  | 41,8         | триплет    | $^{11}\text{F}-^9\text{F}$ 14,2                                                |

В качестве растворителя использовали гексафторбензол. Анализируемые образцы ПФДАП синтезировали в гексафторбензоле для получения более точного информативного спектра. Отнесение линий в спектрах проводили на основании литературных данных и частичного сопоставления со спектрами индивидуальных

веществ. Первоначально проводился ЯМР анализ исходных фторангидридов ФС-101, ФС-161 и ФС-221.

При расшифровке полученных спектров соответствующих пар исследуемых веществ (ФС-101 и ДАП-101; ФС-161 и ДАП-161; ФС-221 и ДАП-221) в каждой паре изменились сигналы у двух атомов фтора. Сигнал единичного фтора, наиболее близко расположенный к фторангидридной и пероксидной группам, представляет из себя слабый мультиплет, что затрудняет определение его положения на спектре. Поэтому ориентировались на сигнал 2 в  $\text{CF}_3$  группе (см. табл. 3.4). Остальные сигналы в перфторуглеродной цепочке у соответствующих пар исследуемых веществ оставались идентичны. Данные табл. 3.4 приведены для фторангидрида ФС-161 и соответствующего ему пероксида ДАП-161. Спектры пар соединений (ФС-101; ДАП-101) и (ФС-221; ДАП-221) имеют аналогичную расшифровку и в работе не приводятся.

Сигнал 2  $\text{CF}_3$  группы у фторангидрида ФС-161 и пероксида ДАП-161 изменился, что доказывает получение вещества, отличного от исходного фторангидрида. Значения сигналов  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}$  групп в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  подтверждают соответствие продуктов структурным формулам, характерным для ФС-161 и ДАП-161.

### 3.3 Термическое разложение диацилпероксидов

После синтеза ПФДАП из соответствующих фторагидридов, исследовалось их термическое разложение при рабочих температурах сополимеризации ( $30\div 50$ )  $^{\circ}\text{C}$ , чтобы убедиться в возможности использования ПФДАП в качестве инициаторов процесса.

Термическое разложение ПФДАП – процесс, приводящий к образованию свободных радикалов, содержащих неспаренные электроны. Свободные радикалы образуются при разрыве ковалентных  $\text{O}-\text{O}$  связей в молекуле ПФДАП в тот момент, когда молекуле сообщается дополнительная колебательная энергия за счет повышения температуры. Разрыв  $\text{O}-\text{O}$  связи с образованием радикалов протекает на первой стадии (стадия зарождения цепи). На второй стадии

происходит декарбоксилирование полученных радикалов с выделением двуокиси углерода и образованием алкильных радикалов (рисунок 3.4):

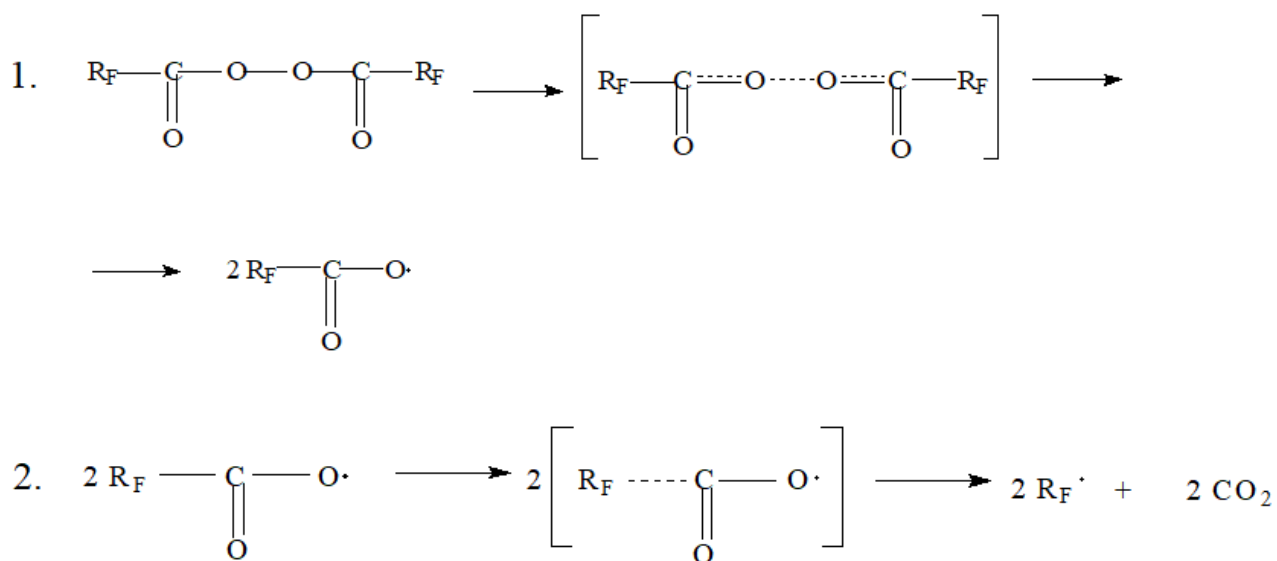


Рисунок 3.4 Схема термического разложения ПФДАП

Время существования радикалов характеризуется двумя понятиями - «живучесть» и «стабильность». Живучесть радикала, определяемая временем его существования, зависит от его реакционной способности и от условий, в которых находится радикал. Даже крайне реакционноспособные радикалы могут существовать довольно долго, будучи изолированными (например, в вакууме). Стабильность же радикала определяется его термодинамическим свойством и характеризуется величиной энергии стабилизации радикала. Реакционная способность впервые полученных ПФДАП такова, что в условиях рабочих температур сополимеризации (30, 40 и 50 °С), радикалы при их разложении являются короткоживущими. Убедиться в этом можно, исследуя термическое разложение рассматриваемых ПФДАП.

Термическое разложение диацилпероксидов проводилось в среде растворителей R-113, RC-316 и МД-46. Для правильного выбора инициатора полимеризации необходимо располагать данными, характеризующими скорость его распада при температуре реакции. Наиболее универсальной характеристикой является период полураспада инициатора, который определяется по графику зависимости концентрации каждого пероксида от времени разложения. Обычно

для инициирования полимеризации используют инициаторы, период полураспада которых соизмерим с продолжительностью процесса. Оценка периода полураспада ПФДАП определяется для рабочего температурного интервала реакции сополимеризации в среде растворителей R-113, RC-316 и МД-46 при начальной концентрации около 0,04 моль/л и температуре 30, 40 и 50 °С. Текущая концентрация определялась йодометрически. Кривые разложения исследуемых ПФДАП в растворителе R-113 представлены на рисунках 3.5, 3.6, 3.7, 3.8:

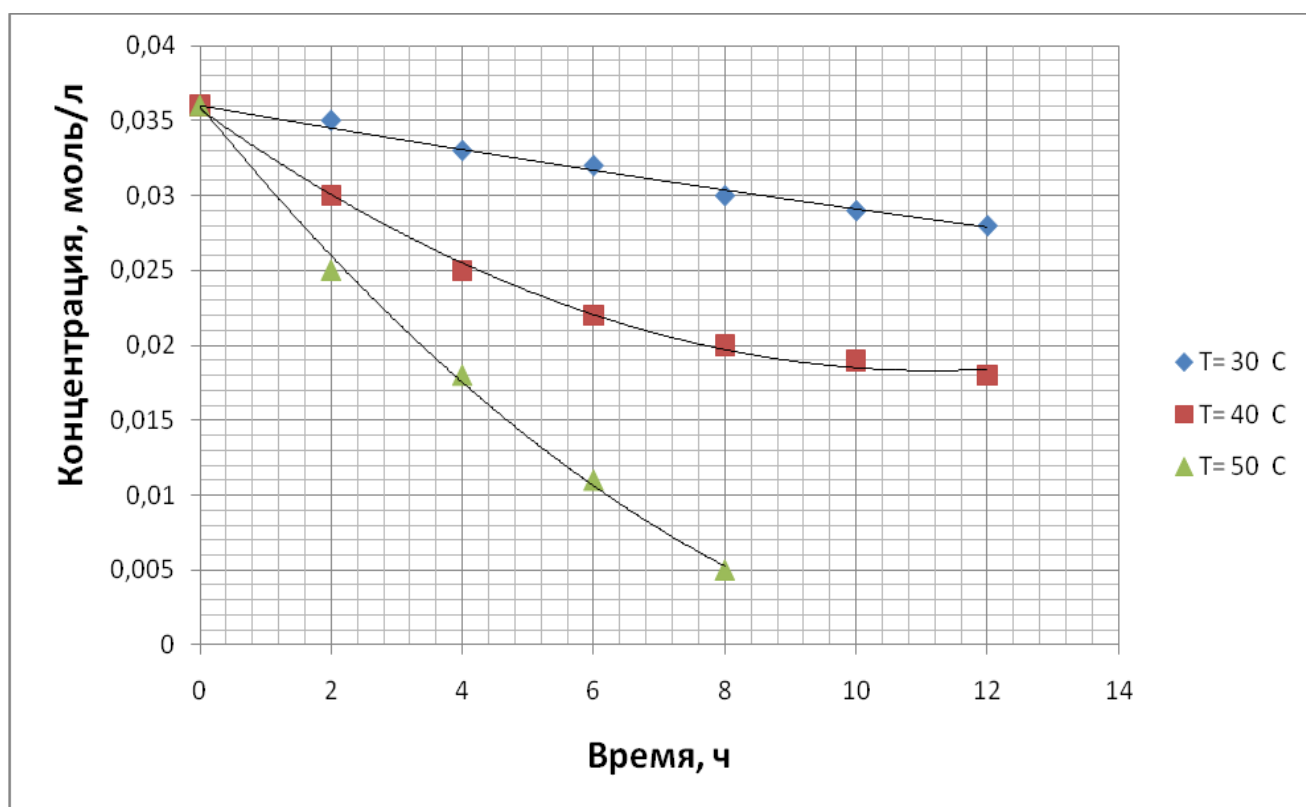


Рисунок 3.5 - Термическое разложение ДАП-Ц в R-113

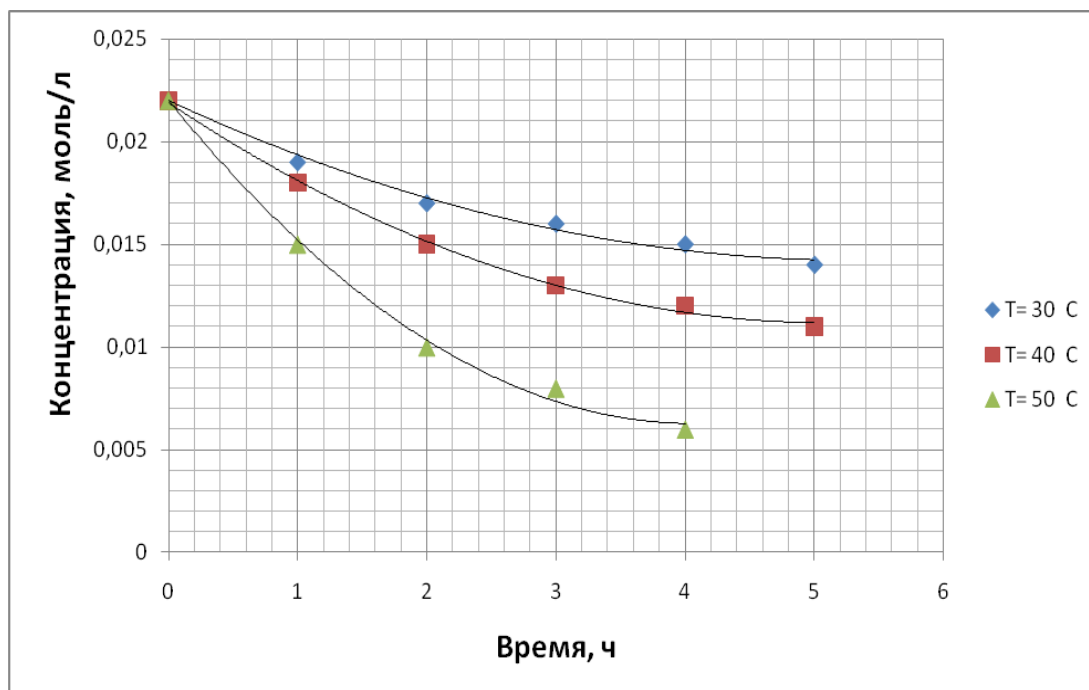


Рисунок 3.6 - Термическое разложение ДАП-101 в R-113

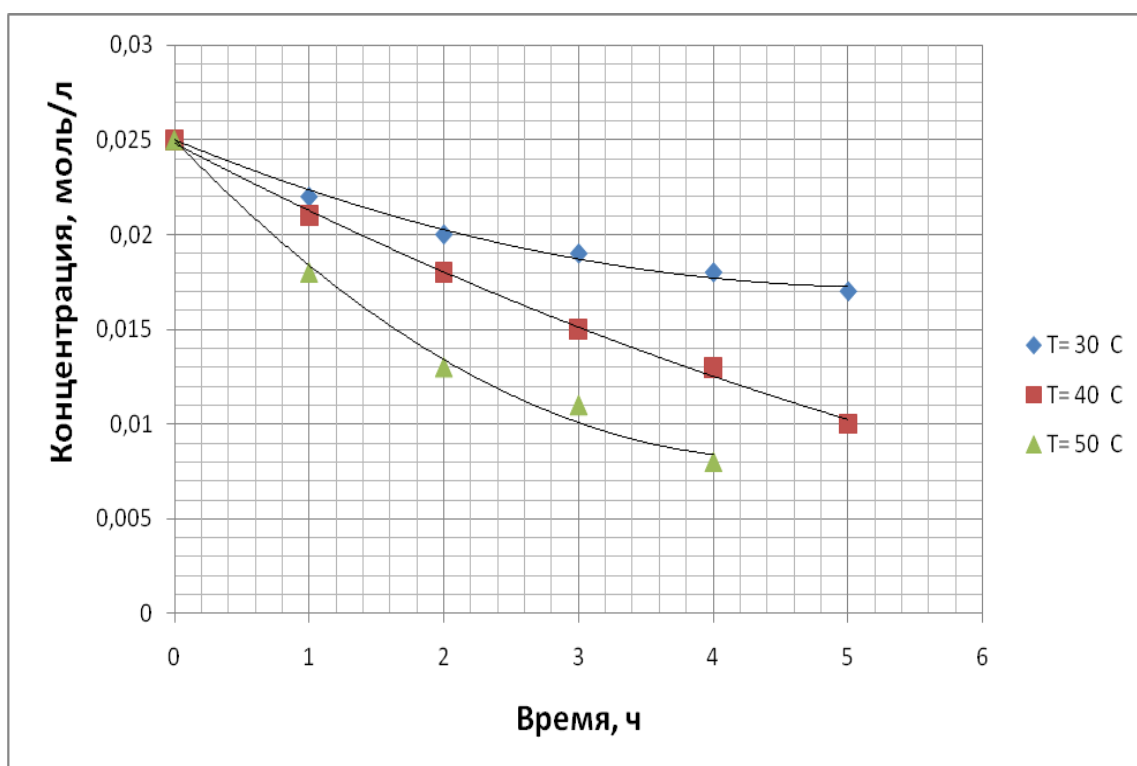


Рисунок 3.7 - Термическое разложение ДАП-161 в R-113

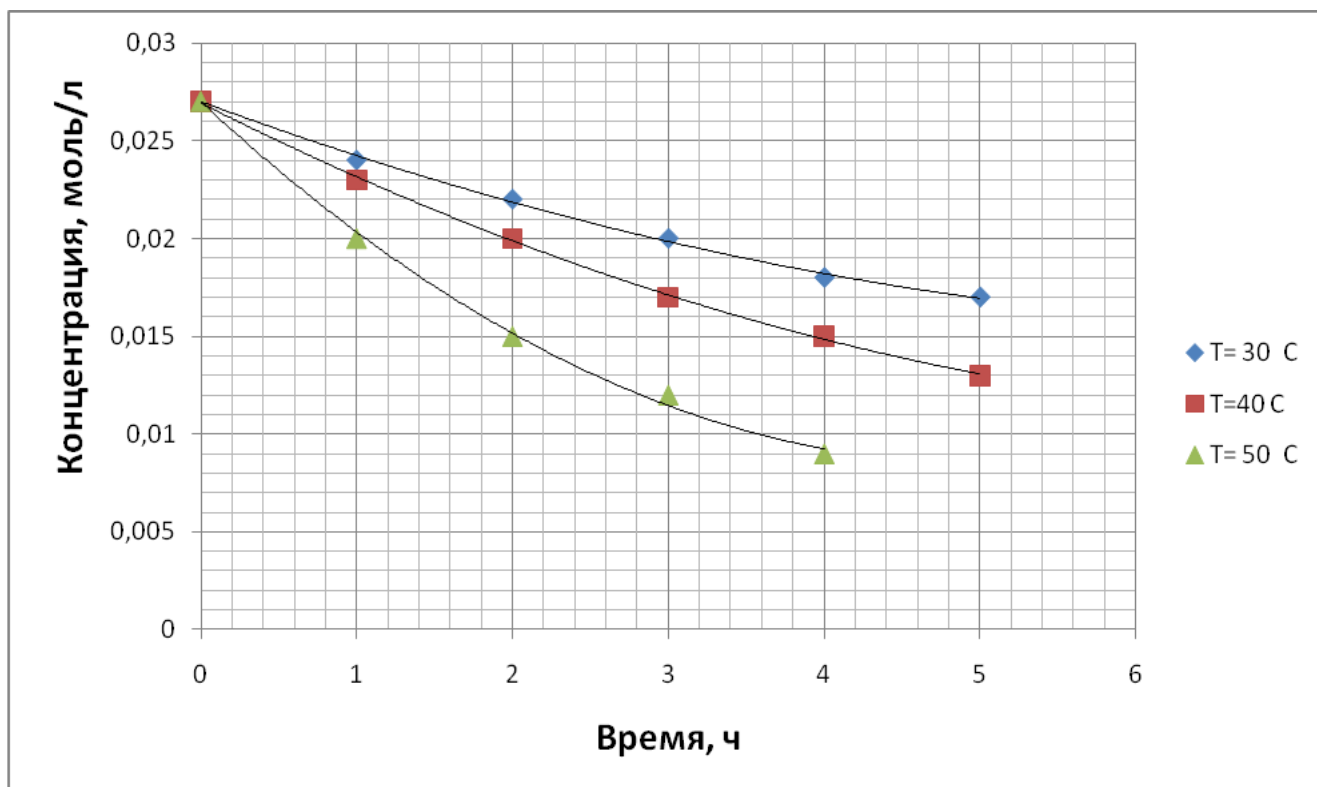


Рисунок. 3.8 - Термическое разложение ДАП-221 в R-113

На рисунках 3.5, 3.6, 3.7 и 3.8 представлены кривые изменения концентрации ПФДАП во времени при различных температурах разложения в R-113. По этим кривым определялись периоды полураспада соответствующих ПФДАП в R – 113. Аналогично строились кривые разложения ПФДАП в растворителях РС – 316 и МД – 46, и определялись периоды полураспада. Данные представлены в таблице 3.5:

Таблица 3.5 - Период полураспада ПФДАП при температурах 30, 40 и 50 °С в различных растворителях

| ПФДАП   | Растворитель | Период полураспада ПФДАП, ч |       |       |
|---------|--------------|-----------------------------|-------|-------|
|         |              | 30° С                       | 40° С | 50° С |
| ДАП-Ц   | R - 113      | 49                          | 13,8  | 3,8   |
|         | РС - 316     | 44                          | 11,7  | 3,1   |
|         | МД - 46      | 41                          | 10, 3 | 2,5   |
| ДАП-101 | R - 113      | 11,3                        | 4,6   | 1,9   |
|         | РС - 316     | 10,6                        | 4,5   | 1,6   |
|         | МД - 46      | 10,1                        | 4,8   | 1,3   |

|         |          |      |     |     |
|---------|----------|------|-----|-----|
| ДАП-161 | R - 113  | 11,4 | 4,8 | 2   |
|         | RC - 316 | 11,8 | 4,7 | 1,6 |
|         | МД - 46  | 11,2 | 3,5 | 1,4 |
| ДАП-221 | R - 113  | 12,1 | 5   | 2,5 |
|         | RC - 316 | 11,9 | 5,1 | 2,2 |
|         | МД - 46  | 11,8 | 2,6 | 1,9 |

На основании кинетических исследований распада ПФДАП в указанных растворителях установлено, что в растворителях R–113, RC–316 и МД–46 процесс термического разложения ДАП-Ц, ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221 протекает по мономолекулярной реакции и описывается кинетическим уравнением первого порядка (рисунок 3.9 – 3.20):

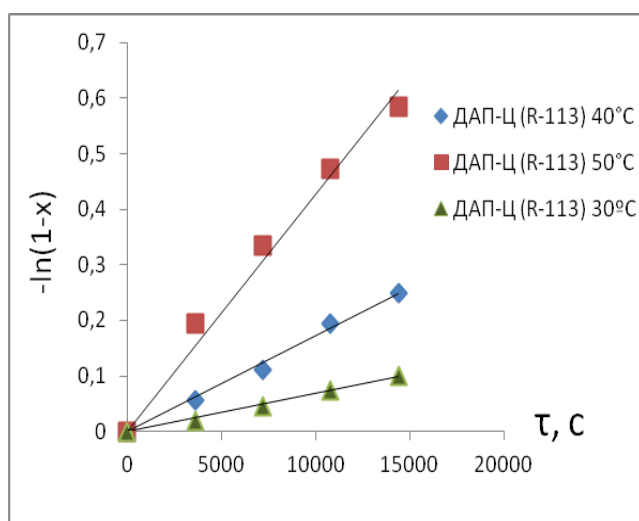


Рисунок 3.9 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-Ц в растворителе R-113 при различной температуре

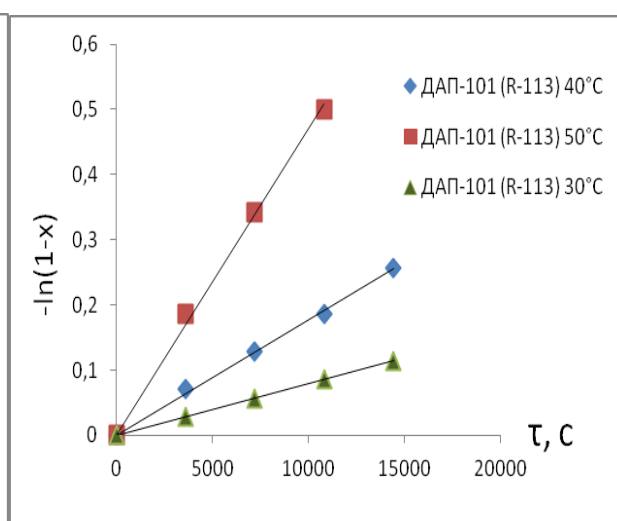


Рисунок 3.10 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-101 в растворителе R-113 при различной температуре

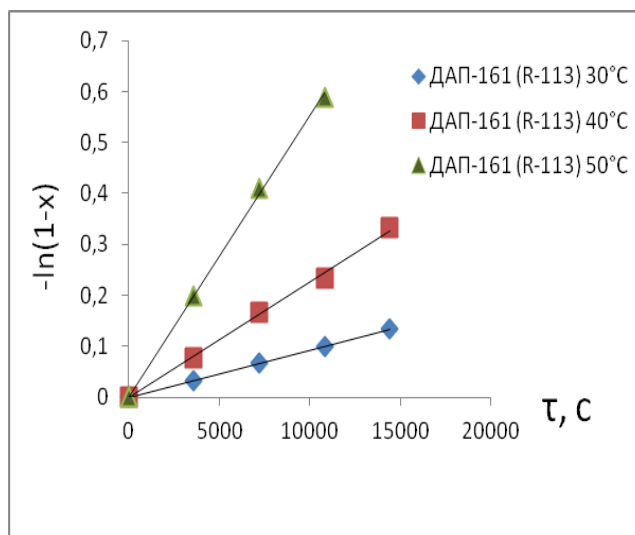


Рисунок 3.11 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-161 в растворителе R-113 при различной температуре

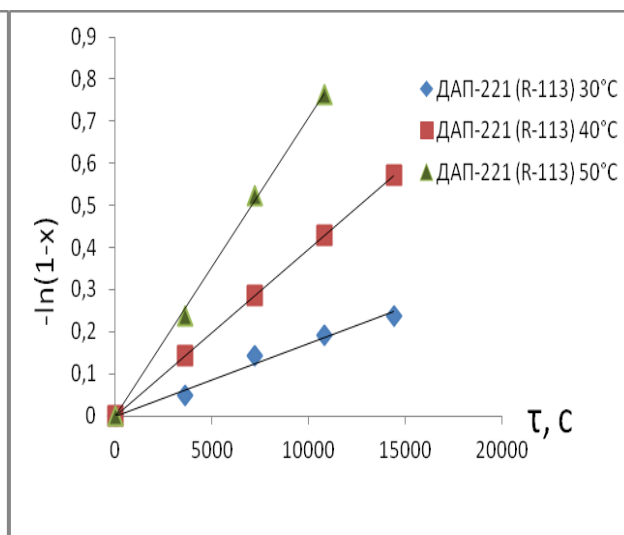


Рисунок 3.12 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-221 в растворителе R-113 при различной температуре

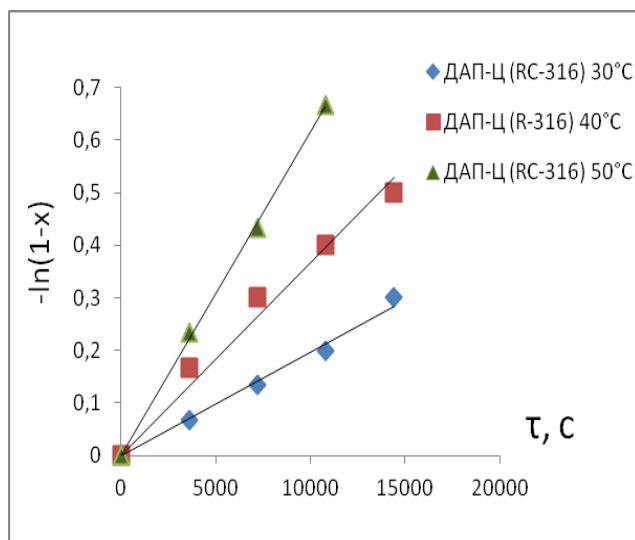


Рисунок 3.13 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-Ц в растворителе RC-316 при различной температуре

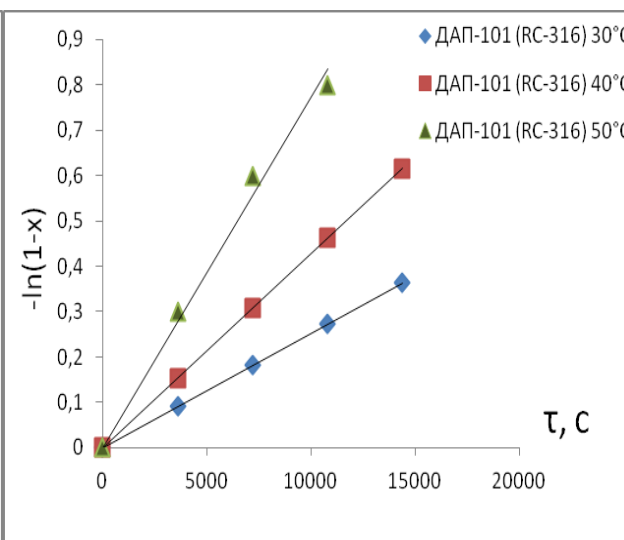


Рисунок 3.14 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-101 в растворителе RC-316 при различной температуре

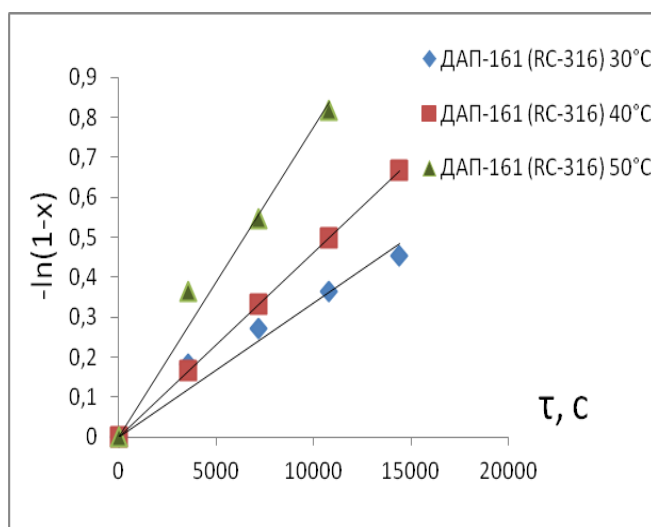


Рисунок 3.15 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-161 в растворителе RC-316 при различной температуре

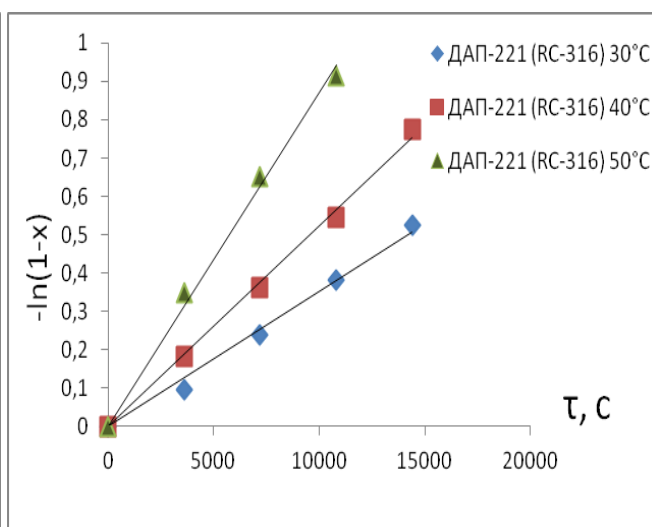


Рисунок 3.16 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-221 в растворителе RC-316 при различной температуре

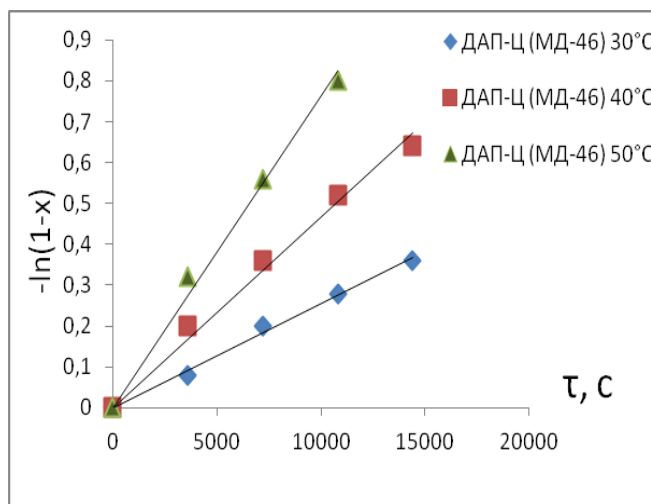


Рисунок 3.17 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-Ц в растворителе МД-46 при различной температуре

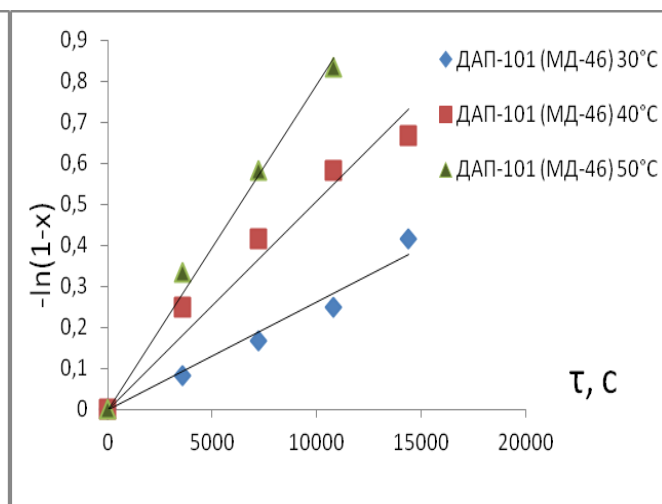


Рисунок 3.18 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-101 в растворителе МД-46 при различной температуре

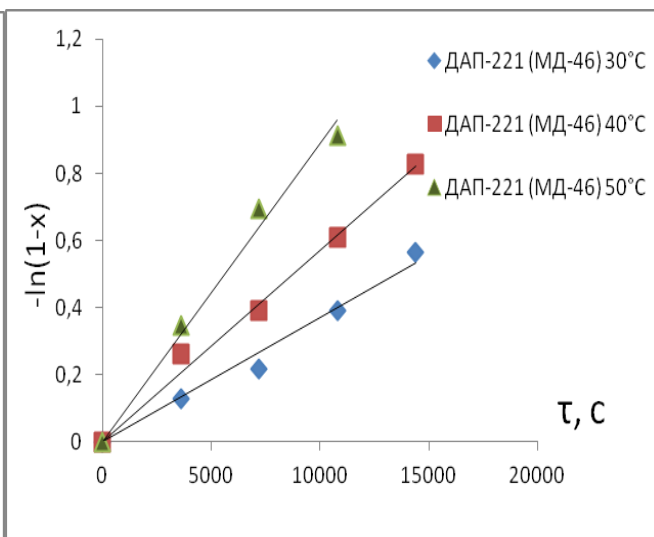
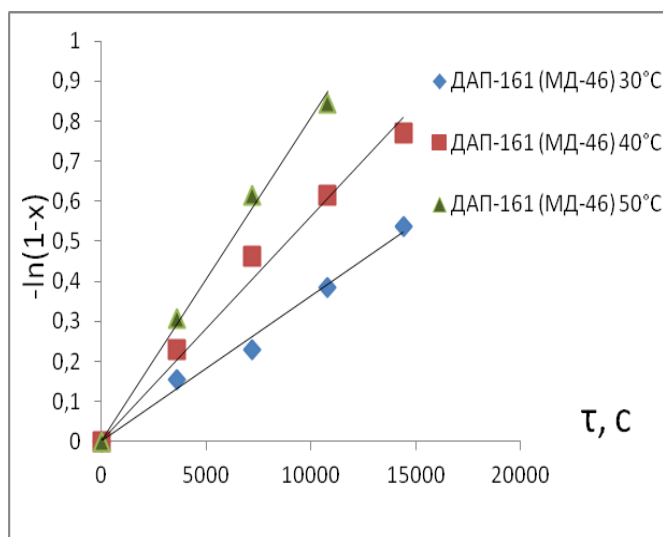


Рисунок 3.19 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-161 в растворителе МД-46 при различной температуре

Рисунок 3.20 - Кинетическая зависимость термического разложения ДАП-221 в растворителе МД-46 при различной температуре

Из уравнения Аррениуса определяется значение энергии активации термического разложения ПФДАП:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$E_A = -RT \cdot (\ln k - \ln k_0),$$

где  $k_0$  – константа Аррениуса – постоянная, характеризующая конкретную реакцию,  $c^{-1}$ ;

$E_A$  – энергия активации, Дж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

$T$  – абсолютная температура, К.

Изучение кинетики термораспада в растворителях R-113, РС-316 и МД-46 показало, что процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка. Зависимость константы скорости распада ПФДАП от температуры представлена на рис. 3.21, 3.22, 3.23:

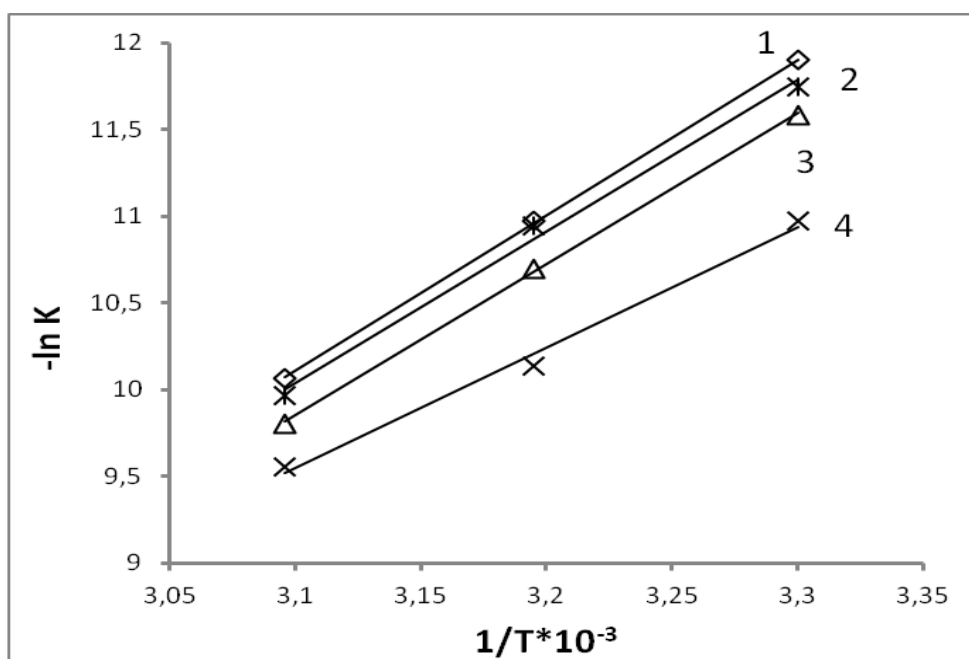


Рисунок 3.21 - Зависимость константы скорости распада ПФДАП в растворителе R-113 от температуры в координатах Аррениуса.

1. ДАП-Ц; 2. ДАП-101; 3. ДАП-161; 4. ДАП-221

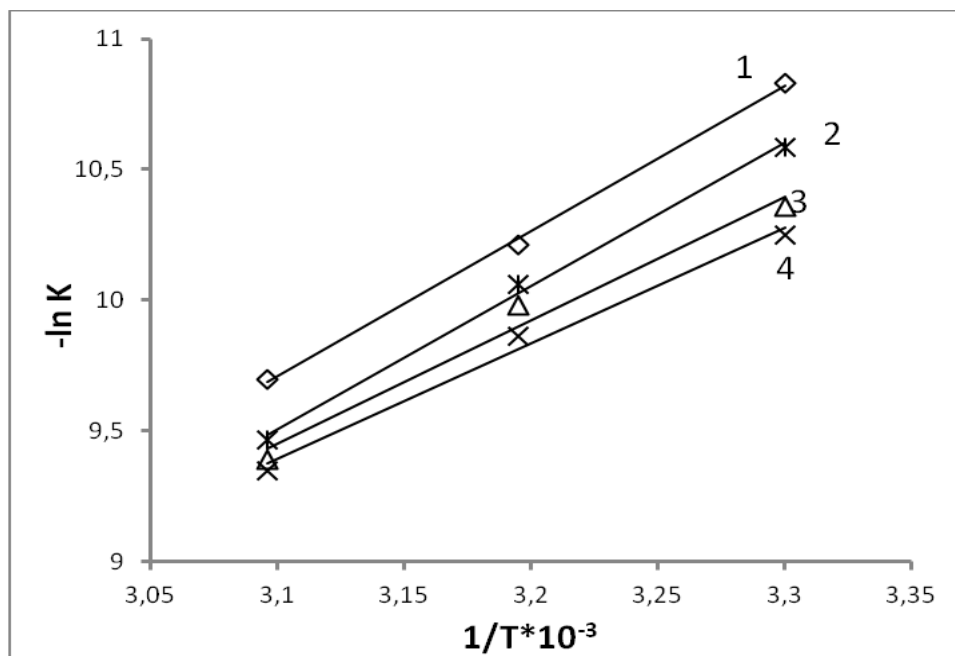


Рисунок 3.22 - Зависимость константы скорости распада ПФДАП в растворителе RC-316 от температуры в координатах Аррениуса.

1. ДАП-Ц; 2. ДАП-101; 3. ДАП-161; 4. ДАП-221

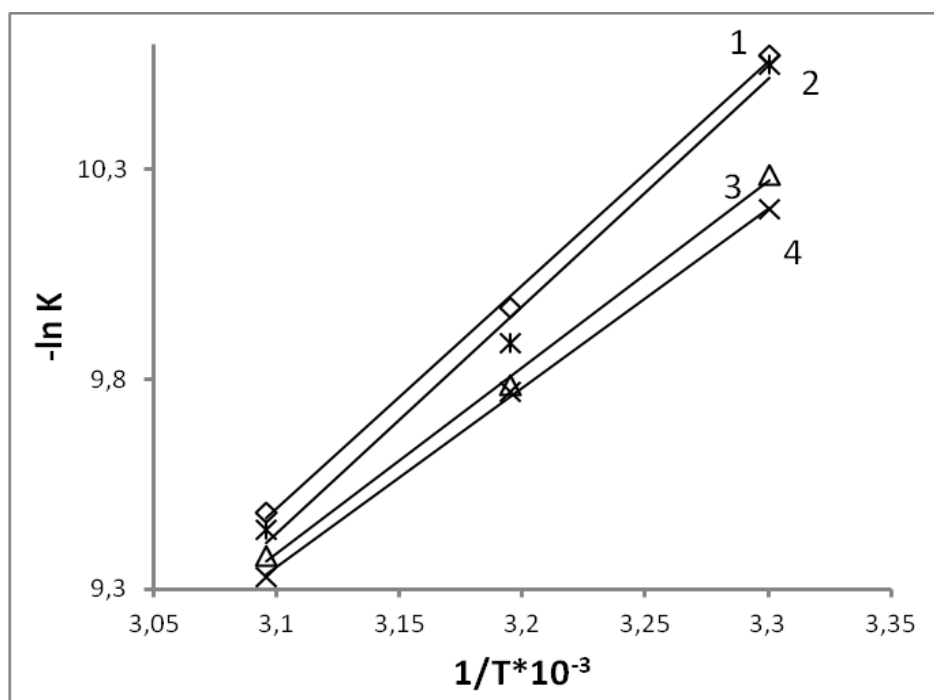


Рисунок 3.23 - Зависимость константы скорости распада ПФДАП в растворителе МД-46 от температуры в координатах Аррениуса.

1. ДАП-Ц; 2. ДАП-101; 3. ДАП-161; 4. ДАП-221

Полученные значения констант скорости и энергии активации (таблица 3.6) соответствуют параметрам термического разложения для диацильных пероксидов.

Таблица 3.6 - Кинетические и термодинамические параметры термического разложения ПФДАП в растворителях R-113, RC-316, МД-46

| Растворитель | ПФДАП   | $k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$ |       |       | $E_A,$<br>кДж/моль |
|--------------|---------|-------------------------------|-------|-------|--------------------|
|              |         | 30° C                         | 40° C | 50° C |                    |
| R-113        | ДАП-Ц   | 0,7                           | 1,7   | 4,3   | 70±7               |
|              | ДАП-101 | 0,8                           | 1,8   | 4,7   | 95±5               |
|              | ДАП-161 | 0,9                           | 2,3   | 5,5   | 100±10             |
|              | ДАП-221 | 1,7                           | 4,0   | 7,1   | 110±10             |

|        |         |     |     |     |        |
|--------|---------|-----|-----|-----|--------|
| RC-316 | ДАП-Ц   | 1,9 | 3,7 | 6,2 | 69±7   |
|        | ДАП-101 | 2,5 | 4,3 | 7,7 | 87±8   |
|        | ДАП-161 | 3,4 | 4,6 | 7,8 | 97±9   |
|        | ДАП-221 | 3,5 | 5,2 | 8,7 | 100±10 |
| МД-46  | ДАП-Ц   | 2,6 | 4,7 | 7,6 | 61±6   |
|        | ДАП-101 | 2,6 | 5,1 | 7,9 | 76±7   |
|        | ДАП-161 | 3,6 | 5,6 | 8,1 | 71±7   |
|        | ДАП-221 | 3,7 | 5,7 | 8,9 | 82±8   |

Из таблицы 3.7 следует, что исследуемые ПФДАП относятся к низкотемпературным инициаторам и рабочий интервал их использования в качестве инициаторов находится в области 30 – 50 °С, что полностью отвечает условиям проведения сополимеризации ТФЭ и ФС-141.

Значения констант разложения новых ПФДАП в сравнении с ДАП-Ц имеют большие величины. Это является их преимуществом, так как скорость разложения вновь синтезированных ПФДАП выше скорости разложения ДАП-Ц, что позволяет снизить расход инициатора, вести процесс при более низких температурах и при более низком давлении, что повышает безопасность проведения процесса. Таким образом, любой из впервые синтезированных ПФДАП потенциально пригоден для участия в процессе радикальной сополимеризации ТФЭ и ФС-141 в качестве инициатора.

Исследование термического разложения ПФДАП, полученных при использовании в качестве исходного сырья фторангидридов с различным содержанием основного вещества, показало, что константа скорости разложения остается практически постоянной при изменении содержания основного вещества (табл. 3.7; 3.8 и 3.9). Разложение проводилось при рекомендуемой температуре сополимеризации T=40 °С.

Таблица 3.7 - Константа скорости термического разложения ДАП-101 при температуре 40 °С в растворителе РС-316 в зависимости от состава сырья

| Состав исходного сырья, % |         | $k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$ |
|---------------------------|---------|-------------------------------|
| ФС-101                    | Примеси |                               |
| 98                        | 2       | 4,27                          |
| 89                        | 11      | 4,22                          |
| 80                        | 20      | 4,18                          |

Таблица 3.8 - Константа скорости термического разложения ДАП-161 при температуре 40 °С в растворителе РС-316 в зависимости от состава сырья

| Состав исходного сырья, % |         | $k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$ |
|---------------------------|---------|-------------------------------|
| ФС-161                    | Примеси |                               |
| 97                        | 3       | 4,63                          |
| 91                        | 9       | 4,58                          |
| 82                        | 18      | 4,44                          |

Таблица 3.9 - Константа скорости термического разложения ДАП-221 при температуре 40 °С в растворителе РС-316 в зависимости от состава сырья

| Состав исходного сырья, % |         | $k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$ |
|---------------------------|---------|-------------------------------|
| ФС-221                    | Примеси |                               |
| 98                        | 2       | 5,22                          |
| 88                        | 12      | 5,14                          |
| 81                        | 19      | 5,04                          |

Учитывая полученные данные можно исключить необходимость тонкого разделения исходных перфторангидридов на индивидуальные вещества, тем более что технология получения мономера ФС-141 обеспечивает возможность

получения фторангидридов ФС-101, ФС-161 и ФС-221 с содержанием основного вещества 99% и более (по данным газожидкостной хроматографии).

### 3.4 Исследование состава продуктов термического разложения ПФДАП

Большой интерес для исследования представлял состав продуктов термического разложения ПФДАП – важный источник получения информации о механизме процесса. В ряду бисперфтордиацилпероксидов исследование состава продуктов проведено лишь для бисперфторпропионилпероксида [85]. Установлено, что в среде водородсодержащих растворителей наряду с рекомбинацией радикалов происходит также взаимодействие фрагментов пероксида с растворителем, что приводит к образованию водородсодержащих продуктов. При разложении исследуемых ПФДАП в среде растворителей R-113, RC-316 и МД-46 в интервале температур 30 – 50 °С подобного взаимодействия фрагментов пероксида с растворителем не наблюдалось.

В работе исследован состав продуктов термического разложения ПФДАП в указанных растворителях для получения сведений о структуре радикалов инициаторов и их реакционной способности.

В качестве основных компонентов в продуктах термического разложения ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221 в среде инертного газа (азота) обнаружены:

- бис-1-трифторметил-4-сульфонилфторид-2-оксаперфторбутан;
- бис-(1,4-ди(трифторметил)-7-сульфонилфторид-2,5-диоксаперфторгептан;
- бис-(1,4,7-три(трифторметил)-10-сульфонилфторид-2,5,8-триоксаперфтордекан соответственно.

Следовательно, основными радикалами, образующимся при распаде ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221 в инертной среде, являются:

- 1-трифторметил-4-сульфонилфторид-2-оксаперфторбутил;
- 1,4-ди(трифторметил)-7-сульфонилфторид-2,5-диоксаперфторгептил;
- 1,4,7-три(трифторметил)-10-сульфонилфторид-2,5,8-триоксаперфтордеканил, стабилизирующиеся за счет рекомбинации.

Схема представлена на примере ДАП-101 (рисунок 3.24):

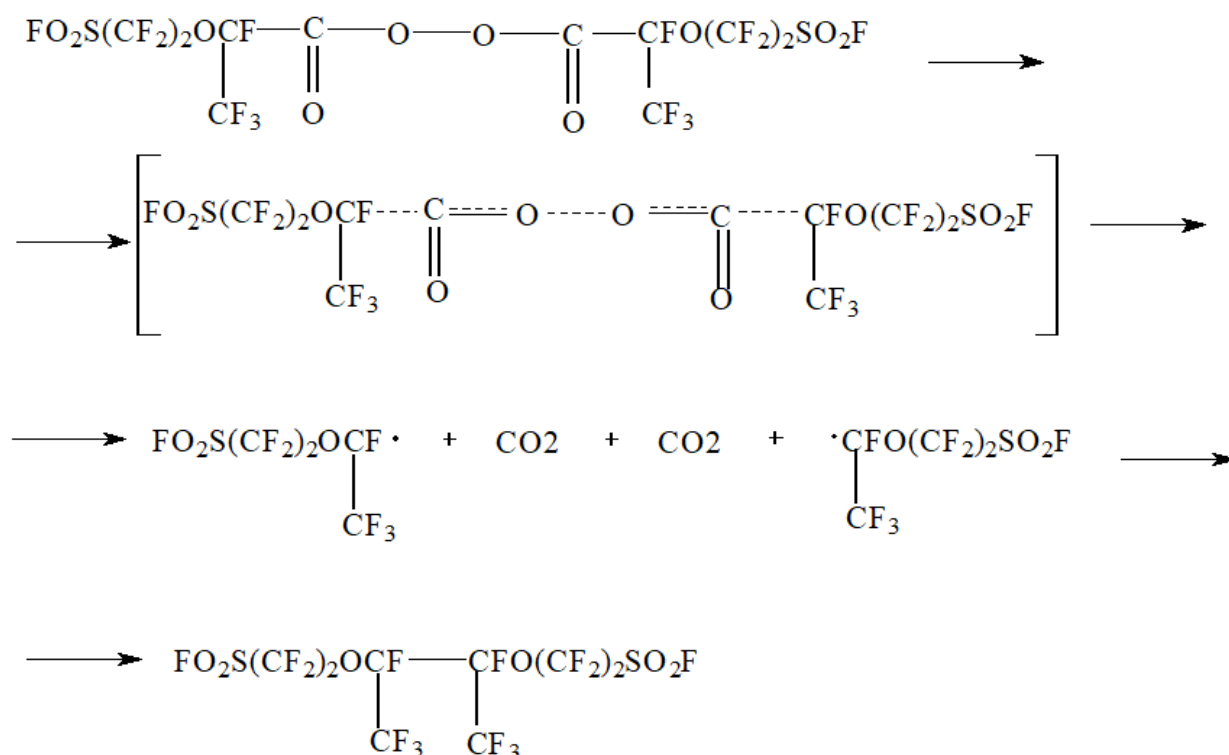


Рисунок 3.24 Схема термического разложения ДАП-101

Распад ДАП-161 и ДАП-221 протекает по аналогичному механизму и характеризуется аналогичным составом соответствующих конечных продуктов.

Идентификацию образовавшихся продуктов разложения проводили методом ИК-спектроскопии. Анализ газовой фазы перед нагреванием пробы (до проведения испытаний) и после ее остывания до комнатной температуры (после разложения ПФДАП) проводили методом газовой хроматографии на детекторе-катарометре. В газовой фазе после разложения ПФДАП содержится углекислый газ, что подтверждает механизм, представленный на схеме на рисунке 3.24.

Таблица 3.10 - Результаты спектрального анализа продуктов разложения ПФДАП

| Структура продуктов                                                                                                                | ИКС $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $[\text{FO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]_2$                                                                    | $\text{SO}_2\text{F}$ -1467,                              |
| $[\text{FO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]_2$                                  | $\text{CF}$ , $\text{CF}_2$ , $\text{CF}_3$ – (1050-1350) |
| $\text{FO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]_2$ |                                                           |

Продукты взаимодействия всех исследуемых ПФДАП с растворителями R-113, РС-316 и МД-46 не выявлены ни для одного пероксида, что дает возможность сделать вывод о том, что любой из выбранных растворителей инертен к процессу. Первичным актом распада ПФДАП во всех растворителях является разрыв О-О связи, а далее С-С связи с выделением двуокиси углерода, поэтому основными радикалами, участвующими в процессе инициирования и обрыва цепей являются: 1-трифторметил-4-сульфонилфторид-2-оксаперфторпентил, 2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктил и 2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9-триоксаперфторундеканил.

### 3.5 Исследование иницирующей способности ПФДАП

Сравнение количества разложившегося инициатора с количеством, которое непосредственно участвует в инициировании полимеризации, показывает, что часть инициатора расходуется неэффективно. Существуют три основные причины, которые не позволяют достичь полного расходования инициатора в процессе полимеризации:

- 1) способность инициатора разлагаться без образования свободных радикалов (перегруппировка характерна для некоторых перэфиров);
- 2) возможная передача цепи на инициатор, когда имеющийся в системе радикал атакует молекулу инициатора. В этом случае с расходом инициатора концентрация радикалов не изменяется, скорость полимеризации не растет;
- 3) рекомбинация радикалов, образовавшихся на первой стадии инициирования.

Именно такие побочные реакции радикалов учитываются, когда говорят об эффективности инициирования  $f$ , которая характеризует долю радикалов, принимающих участие в инициировании полимеризации от общего числа образовавшихся радикалов. Рассматривая механизм инициирования с участием

впервые полученных ПФДАП, можно утверждать, что эффективность инициирования уменьшается при протекании следующих реакций (рисунок 3.25):

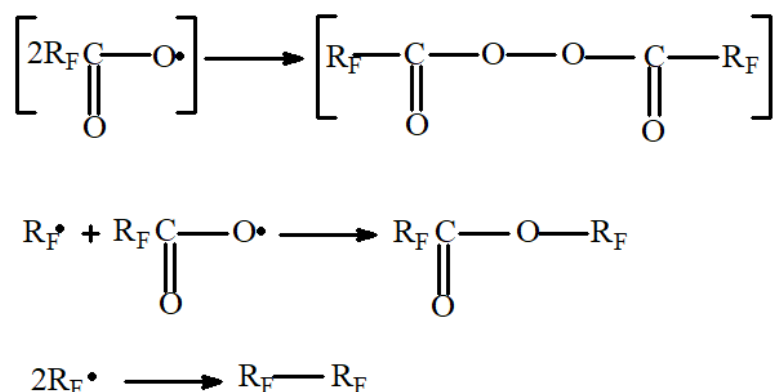


Рисунок 3.25 Побочные реакции радикалов

Существуют различные методы оценки  $f$ , среди которых наиболее доступны методы, основанные на использовании зависимости скорости инициирования  $v_i$  от  $k_{\text{рас}}$  и  $f$ :

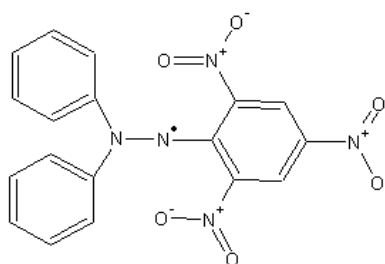
$$v_i = 2 k_{\text{рас}} f [\text{I}],$$

где  $k_{\text{рас}}$  – константа скорости распада инициатора;

$f$  – эффективность инициирования;

$[\text{I}]$  – концентрация инициатора, г/мл.

Скорость инициирования может быть измерена по скорости расходования специально добавляемого акцептора свободных радикалов (ингибитора) на основании анализа образовавшегося сополимера. В данной работе в качестве акцептора свободных радикалов использовали  $\alpha, \alpha'$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразил (ДФПГ) с общей формулой:



Свободнорадикальные свойства ДФПГ проявляются в его способности к быстрой и количественной рекомбинации с другими свободными радикалами, что позволяет использовать его для определения концентрации активных радикалов в растворе. Последнее облегчается тем, что сам ДФПГ имеет глубокую темно-фиолетовую окраску даже в растворах малой концентрации, тогда как продукты его присоединения бесцветны, поэтому за ходом реакции нетрудно следить спектрофотометрически.

Для количественной оценки эффективности инициирования измеряли изменение концентрации во времени ДФПГ в процессе термического разложения ПФДАП при начальных концентрациях ПФДАП и ДФПГ 0,01 и 0,0004 моль/л соответственно. Установлено, что при увеличении начальной концентрации ДФПГ выше 0,0004 моль/л, скорость его расходования не зависит от концентрации, что свидетельствует как о полноте захвата радикалов ингибитором, так и об отсутствии межмолекулярного взаимодействия перекисей и ДФПГ (рисунок 3.26):

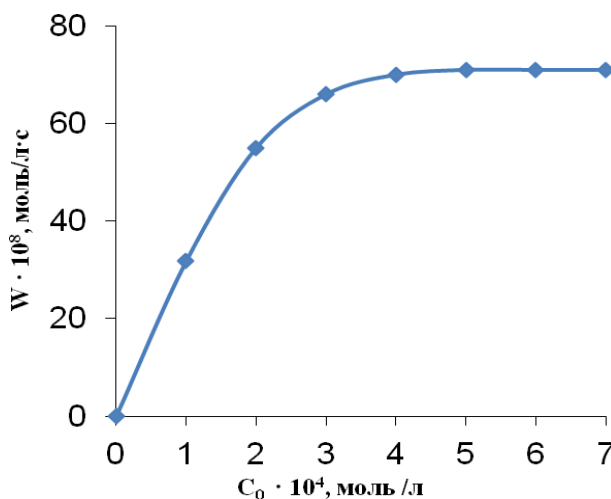


Рисунок 3.26 - Зависимость скорости расхода ДФПГ от его начальной концентрации при термическом распаде ДАП-Ц в растворителе R-113

При использовании других ПФДАП в растворителях РС-316 и МД-46 зависимость скорости расхода ДФПГ от начальной концентрации имеет такой же характер, поэтому во всех дальнейших расчетах начальная концентрация ДФПГ – 0,0005 моль/л, начальная концентрация ПФДАП – 0,01 моль/л.

Степень превращения стабильного радикала ДФПГ исследовали на установке для термического разложения ПФДАП. В герметичный термостатированный реактор из нержавеющей стали вводили раствор ДФПГ в R-113 и продували аргоном. После установления постоянной температуры в реактор вводили раствор ПФДАП в растворителе R-113. Концентрацию ДФПГ определяли на фотоэлектрокалориметре ФЭК-56 по изменению оптической плотности в пробах, отобранных через определенный промежуток времени. Графически кинетика расхода ДФПГ при термическом разложении ПФДАП в растворителе R-113 при различных температурах представлена в логарифмических координатах на рисунках 3.27, 3.28 и 3.29:

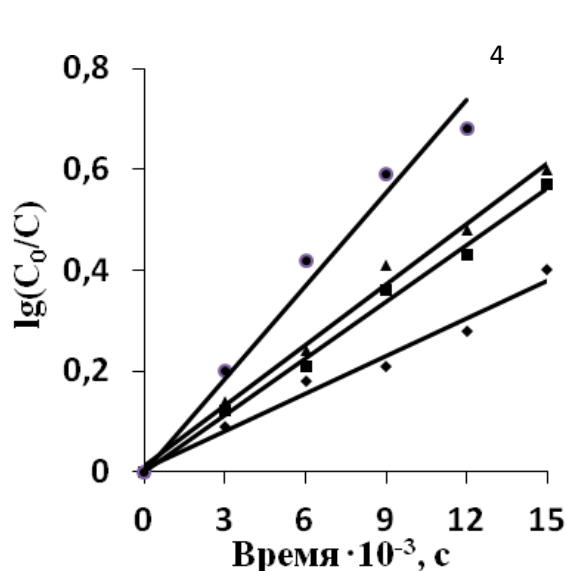


Рисунок 3.27 - Расход ДФПГ при термическом разложении ПФДАП при 30° С: 1 – ДАП-Ц; 2 – ДАП-101; 3 – ДАП-161; 4 – ДАП-221

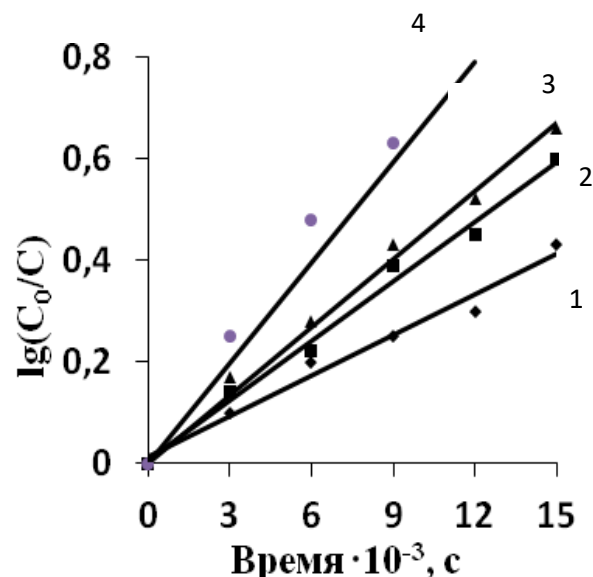


Рисунок 3.28 - Расход ДФПГ при термическом разложении ПФДАП при 40° С: 1 – ДАП-Ц; 2 – ДАП-101; 3 – ДАП-161; 4 – ДАП-221

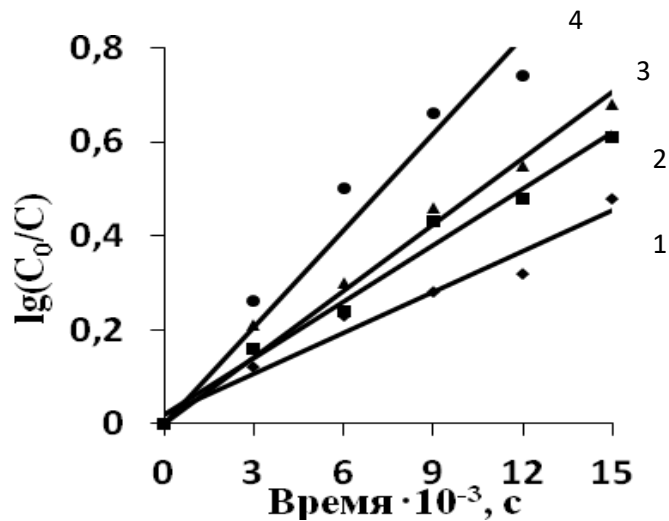


Рисунок 3.29 - Расход ДФПГ при термическом разложении ПФДАП при 50°C: 1 – ДАП-Ц; 2 – ДАП-101; 3 – ДАП-161; 4 – ДАП-221

Исследования кинетики расхода ДФПГ проводились также и в растворителях РС-316 и МД-46. Полученные графические зависимости идентичны представленным на рисунках 3.27; 3.28 и 3.29, и в данной работе не приводятся. Расчет кинетических параметров реакции распада ПФДАП в растворителях РС-316 и МД-46 см. ниже.

Как видно из рисунков 3.27; 3.28 и 3.29 ДФПГ расходуется в процессе термического разложения ПФДАП по реакции первого порядка, на что указывает прямолинейный характер зависимости  $\lg(C_0/C)$  от времени. На основании полученных данных по кинетике распада ПФДАП и расхода ДФПГ рассчитана эффективность инициирования ( $f$ ) при термическом разложении ПФДАП в растворителе R-113[104] (см. табл. 3.11):

$$f = (W_0 \cdot e) / (W_0' \cdot 2),$$

где  $W_0$  – начальная скорость расхода ДФПГ, моль/(л·с);

$W_0'$  – начальная скорость распада ПФДАП, моль/(л·с);

$e=1$  – количество радикалов, рекомбинирующих на 1 моль ДФПГ.

Таблица 3.11 - Кинетические параметры процесса распада ПФДАП в присутствии ДФПГ (температура 30 °С, концентрация ДФПГ =  $5,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

| ПФДАП   | ПФДАП                  |                                 |                                                   | ДФПГ                   |                                                  | Эффективность инициирования |
|---------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------|
|         | $k \cdot 10^5, c^{-1}$ | $c_0 \cdot 10^3, \text{моль/л}$ | $W_0' \cdot 10^8, \text{моль/(л} \cdot \text{с)}$ | $k \cdot 10^4, c^{-1}$ | $W_0 \cdot 10^8, \text{моль/(л} \cdot \text{с)}$ |                             |
| ДАП-Ц   | 0,38                   | 10,0                            | 3,8                                               | 0,7                    | 3,6                                              | 0,94                        |
| ДАП-101 | 0,42                   | 11,5                            | 4,8                                               | 0,8                    | 4,1                                              | 0,85                        |
| ДАП-161 | 0,45                   | 11,3                            | 5                                                 | 0,8                    | 4,1                                              | 0,80                        |
| ДАП-221 | 1,64                   | 11,6                            | 18,7                                              | 2,2                    | 11,4                                             | 0,61                        |

Таблица 3.12 - Кинетические параметры процесса распада ПФДАП в присутствии ДФПГ (температура 40 °С, концентрация ДФПГ =  $5,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

| ПФДАП   | ПФДАП                  |                                 |                                                   | ДФПГ                   |                                                  | Эффективность инициирования |
|---------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------|
|         | $k \cdot 10^5, c^{-1}$ | $c_0 \cdot 10^3, \text{моль/л}$ | $W_0' \cdot 10^8, \text{моль/(л} \cdot \text{с)}$ | $k \cdot 10^4, c^{-1}$ | $W_0 \cdot 10^8, \text{моль/(л} \cdot \text{с)}$ |                             |
| ДАП-Ц   | 1,3                    | 10,0                            | 13                                                | 2,4                    | 12,4                                             | 0,95                        |
| ДАП-101 | 1,5                    | 11,5                            | 17,3                                              | 2,9                    | 14,9                                             | 0,86                        |
| ДАП-161 | 1,8                    | 11,3                            | 20,3                                              | 3,2                    | 16,4                                             | 0,81                        |
| ДАП-221 | 4,0                    | 11,6                            | 46,4                                              | 6,8                    | 34,8                                             | 0,75                        |

Таблица 3.13 - Кинетические параметры процесса распада ПФДАП в присутствии ДФПГ (температура 50°С, концентрация ДФПГ =  $5,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

| ПФДАП   | ПФДАП                  |                                 |                                                   | ДФПГ                   |                                                  | Эффективность инициирования |
|---------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------|
|         | $k \cdot 10^5, c^{-1}$ | $c_0 \cdot 10^3, \text{моль/л}$ | $W_0' \cdot 10^8, \text{моль/(л} \cdot \text{с)}$ | $k \cdot 10^4, c^{-1}$ | $W_0 \cdot 10^8, \text{моль/(л} \cdot \text{с)}$ |                             |
| ДАП-Ц   | 4,9                    | 10,0                            | 49                                                | 9,3                    | 47,5                                             | 0,97                        |
| ДАП-101 | 5,9                    | 11,5                            | 67,9                                              | 11,7                   | 59,8                                             | 0,88                        |
| ДАП-161 | 7,4                    | 11,3                            | 83,6                                              | 13,6                   | 69,4                                             | 0,83                        |
| ДАП-221 | 9,8                    | 11,6                            | 110,7                                             | 16,7                   | 85,2                                             | 0,77                        |

Аналогично проводился расчет кинетических параметров распада ПФДАП в присутствии ДФПГ при температурах 30 °С, 40 °С, 50 °С в растворителях РС-316 и МД-46, данные по эффективности инициирования представлены в сводной таблице 3.14, средние значения  $f$  получены в результате трех параллельных определений.

Таблица 3.14 - Эффективность инициирования ПФДАП в различных растворителях при заданной температуре

| Растворитель | ПФДАП   | Эффективность инициирования |      |      |
|--------------|---------|-----------------------------|------|------|
|              |         | 30°С                        | 40°С | 50°С |
| R-113        | ДАП-Ц   | 0,94                        | 0,95 | 0,97 |
|              | ДАП-101 | 0,87                        | 0,86 | 0,88 |
|              | ДАП-161 | 0,80                        | 0,81 | 0,83 |
|              | ДАП-221 | 0,61                        | 0,75 | 0,77 |
| РС-316       | ДАП-Ц   | 0,90                        | 0,92 | 0,93 |
|              | ДАП-101 | 0,81                        | 0,82 | 0,83 |
|              | ДАП-161 | 0,75                        | 0,75 | 0,76 |
|              | ДАП-221 | 0,60                        | 0,65 | 0,69 |
| МД-46        | ДАП-Ц   | 0,89                        | 0,92 | 0,93 |
|              | ДАП-101 | 0,78                        | 0,81 | 0,82 |
|              | ДАП-161 | 0,76                        | 0,80 | 0,82 |
|              | ДАП-221 | 0,58                        | 0,66 | 0,69 |

Как следует из табл. 3.14, эффективность инициирования при разложении ПФДАП изменяется в зависимости от строения алкильной части пероксида. При переходе к более длинному радикалу, эффективность инициирования уменьшается в ряду ДАП-101 > ДАП-161 > ДАП-221.

Таким образом, после изучения синтеза, свойств, термического разложения и иницирующей способности представленных ПФДАП, выяснено, что в качестве инициаторов сополимеризации тетрафторэтилена и ФС-141 возможно использование любого из впервые полученных ПФДАП (ДАП-101, ДАП-161 или ДАП-221), но предпочтительнее ДАП-101, имеющего наиболее короткую фторуглеродную цепь. Применение в процессе сополимеризации в качестве инициатора ДАП-101 дает возможность получить фторсополимер по составу и свойствам максимально приближенный к синтезируемому фторопласту Ф-4СФ с максимальной эффективностью.

### **3.6 Выбор растворителя для синтеза ПФДАП и получения Ф-4СФ**

Рассматриваемые ПФДАП имеют близкие значения периодов полураспада при использовании разных растворителей (табл. 3.5). Основным растворителем для сополимеризации тетрафторэтилена и ФС-141, а значит и для синтеза инициаторов, был R-113. Так как этот хладон признан озоноопасным, в работе уделено большое внимание подбору нового растворителя. Требования к растворителю достаточно высоки:

- хорошая растворимость ТФЭ и мономера ФС-141 в нем, поэтому выбирались растворители из класса фторхлоруглеродов;
- температура кипения в пределах 30-60 °С;
- инертность в радикальном процессе (растворитель не должен участвовать в процессе полимеризации, т.е. служить передатчиком цепи;
- потребительские свойства (нетоксичность, пожаро-, взрывобезопасность).

Исходя из перечисленных требований, для синтеза ПФДАП и сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 необходимо использовать фторхлоруглероды. Из доступных и производимых в промышленном масштабе к таким растворителям относятся:

Перфторметилдиэтиламин (МД-46) ( $T_{\text{кип}} = 46^{\circ}\text{C}$ ) – побочный продукт синтеза перфтортриэтиламина [104];

Гексафтордихлорциклобутан (RC316) ( $T_{\text{кип}} = 54^{\circ}\text{C}$ ) – продукт димеризации трифторхлорэтилена, ближайший аналог R113 [105]. Его инертность в радикальной сополимеризации сравнима с R113, так как в молекуле содержатся атомы ближайшего к фтору галогена – хлора. Кроме того, на сегодняшний день RC316 не входит в перечень озоноразрушающих веществ, принятый Монреальским Протоколом [20].

Оба эти растворителя удовлетворяют перечисленным выше требованиям, их использование решает проблему утилизации отходов и побочных продуктов существующих производств, и они выпускаются в нашей стране.

Прежде всего, была изучена и рассчитана (табл. 3.15) растворимость ТФЭ в выбранных растворителях в рабочем интервале температур (рис. 3.24).

Таблица 3.15 - Растворимость тетрафторэтилена в органических растворителях

|                                               | МД-46 |      |      |      | RC-316 |      |      |      |      | R-113 |      |      |      |
|-----------------------------------------------|-------|------|------|------|--------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| Температура,<br>°C                            | 20    | 30   | 40   | 50   | 10     | 20   | 30   | 40   | 50   | 20    | 30   | 40   | 50   |
| Концентрация<br>ТФЭ в<br>жидкой фазе,<br>г/л  | 31    | 28   | 26   | 24   | 65     | 56   | 50   | 46   | 42   | 34    | 31   | 29   | 26   |
| Концентрация<br>ТФЭ в<br>газовой фазе,<br>г/л | 7,8   | 9    | 9,8  | 11,7 | 8,8    | 9,3  | 9,6  | 9,9  | 10,2 | 6,7   | 7,2  | 7,5  | 8,6  |
| Константа<br>Генри                            | 3,98  | 3,12 | 2,65 | 2,05 | 7,42   | 6,02 | 5,21 | 4,67 | 4,11 | 5,07  | 4,30 | 3,88 | 3,02 |

Растворимость ТФЭ необходима для оптимизации процесса сополимеризации. На основании данных о растворимости, была рассчитана константа Генри:

$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{жс}}}{C_{\text{газ}}},$$

где  $C_{газ}$  – концентрация ТФЭ в газовой фазе (моль·л<sup>-1</sup>),

$$C_{газ} = \frac{P}{RT} \quad \text{— где } P \text{ – давление ТФЭ (МПа);}$$

$R$  – универсальная газовая постоянная (л·МПа / °К·моль)

$T$  – температура, °К.

$C_{жс}$  – концентрация ТФЭ в жидкой фазе (моль·л<sup>-1</sup>).

Концентрацию ТФЭ в жидкой фазе определяли по разнице массы загруженного ТФЭ и ТФЭ, находящегося в газовой фазе (рисунок 3.30):

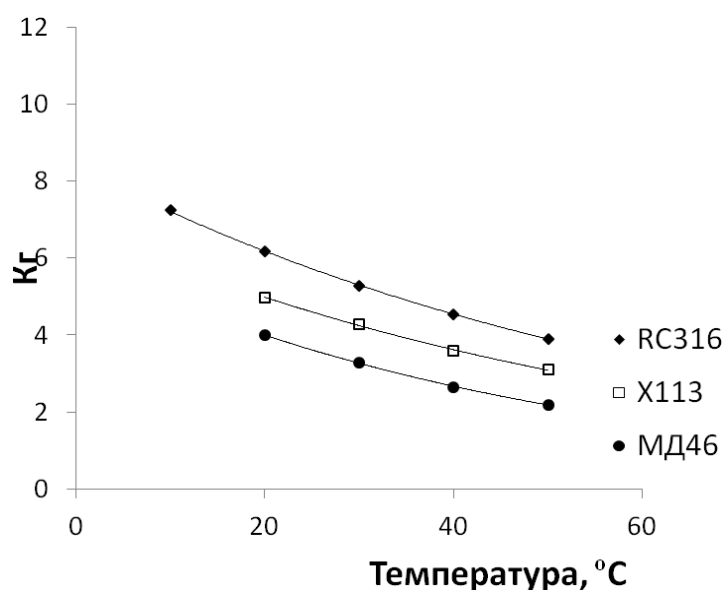


Рисунок 3.30 - Зависимость константы Генри от температуры в различных растворителях

Из рисунка 3.30 видно, что лучшая растворимость ТФЭ - в RC-316, а также учитывая данные табл. 3.5, о близких значениях периода полураспада ДАП-101 в R-113 и RC-316, рассматриваем RC-316 в качестве основного заменителя ранее применявшегося R-113.

### 3.7 Инициирование сополимеризации ТФЭ и ФС-141

Вновь полученные и исследованные ПФДАП были применены в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141. Необходимо отметить, что процесс сополимеризации прошел успешно с каждым из вновь синтезированных ПФДАП (ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221) в впервые

предложенных растворителях (RC-316, МД-46). В результате были получены образцы сополимера Ф-4СФ с разной эквивалентной массой. Эквивалентная масса (ЭМ) – молекулярная масса фрагмента сополимера, приходящаяся на одну сульфотриидную группу, является основной характеристикой, определяющей состав сополимера и выражается в г/моль. Для производства ИОМ хлорщелочного электролиза используют Ф-4СФ с ЭМ 1100-1200 г/моль, для ИОМ топливных элементов – Ф-4СФ с ЭМ 950-1050 г/моль, для гетерогенных кислотных катализаторов – с ЭМ 850-950 г/моль. По итогам работы планировалось получить с использованием впервые синтезированных ПФДАП фторопласт Ф-4СФ для ИОМ топливных элементов, т.е. с ЭМ в пределах 950-1050 г/моль, поскольку такая эквивалентная масса обеспечивает одновременно высокую протонную проводимость и необходимые механические свойства. Из данных табл. 3.16 можно увидеть, что сополимер Ф-4СФ, полученный в среде растворителей R-113, RC-316 и МД-46 при  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P=0,45\text{ МПа}$  (4,5 атм), имеет ЭМ в интересующих пределах при использовании всех исследуемых ПФДАП.

Таблица 3.16 - Эквивалентная масса сополимера Ф-4СФ, полученного в разных растворителях и с использованием разных ПФДАП в качестве инициаторов ( $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=0,45\text{ МПа}$ )

| Растворитель | Эквивалентная масса (ЭМ), г/моль |         |         |         |
|--------------|----------------------------------|---------|---------|---------|
|              | ДАП-Ц                            | ДАП-101 | ДАП-161 | ДАП-221 |
| R-113        | 1000                             | 995     | 994     | 995     |
| RC-316       | 1000                             | 991     | 992     | 991     |
| МД-46        | 998                              | 990     | 980     | 982     |

ЭМ (количество сульфотриидных групп) сополимера определяется ИК-спектроскопией [103], элементным анализом на содержание серы, а также титрованием сульфокислотных групп гидролизованного сополимера. Значение ЭМ зависит от условий проведения процесса – температуры и давления. Варьируя эти показатели, можно получить сополимер любого состава, но в ходе работы

необходимо было выяснить влияние на ЭМ сополимера начальной концентрации инициатора. Для определения зависимости проводили сополимеризацию с использованием в качестве инициатора ДАП-101 (рисунок 3.31):

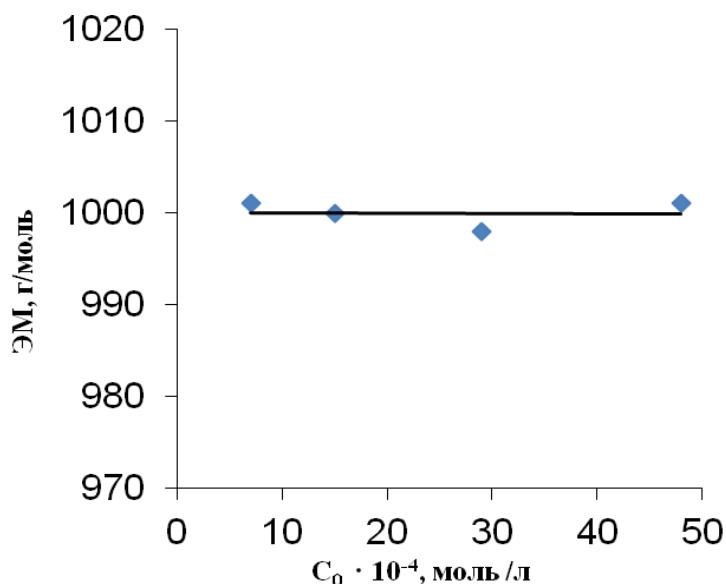


Рисунок 3.31 - Зависимость ЭМ сополимера Ф-4СФ от начальной концентрации инициатора ДАП-101 в растворителе R-113 при  $T=40\pm 0,5^\circ\text{C}$ ,  $P=0,45$  МПа, соотношение ФС-141/тетрафторэтилен=1,2/1,04 (мольное)

Из рис. 3.25 видно, что ЭМ сополимера практически не изменяется, т.е. при радикальной сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе с ростом концентрации инициатора состав сополимера (ЭМ) остается постоянным.

Для определения иницирующей активности исследуемых ПФДАП в ходе работы изучалось влияние начальной концентрации инициатора на кинетику радикальной сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе. Скорость сополимеризации определяли гравиметрически по количеству образовавшегося сополимера в (г) за единицу времени.

Экспериментально установлено, что с ростом начальной концентрации инициатора в пределах  $(7,5 - 47) \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup> скорость сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 растет (рисунок 3.32):

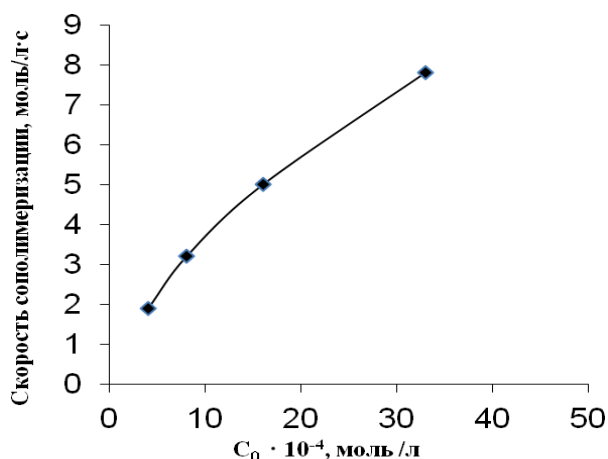


Рисунок 3.32 - Зависимость скорости сополимеризации тетрафторэтилена с ФС-141 от начальной концентрации инициатора ДАП-101. Начальная концентрация ФС-141=1,2 моль·л<sup>-1</sup>; концентрация тетрафторэтилена – 1,04 моль·л<sup>-1</sup>; T=40±0,5 °C; P=0,45 МПа

#### Расчет порядка реакции сополимеризации по инициатору

Скорость реакции сополимеризации определялась экспериментально по массе образовавшегося сополимера Ф-4СФ. Для этого через равные промежутки времени отбиралась проба реакционной массы и анализировалась на содержание сополимера. Скорости реакции сополимеризации изучали при различных начальных концентрациях инициатора ДАП-101 и начальной концентрации мономера ФС-141=1,2 моль·л<sup>-1</sup>; концентрации ТФЭ – 1,04 моль·л<sup>-1</sup>; T=40±0,5 °C; P=0,45 МПа (рисунок 3.33):

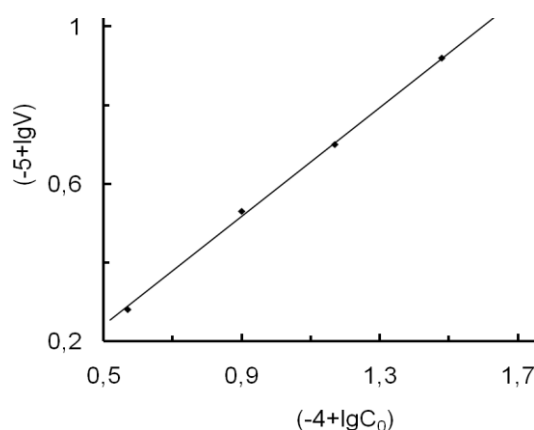


Рисунок 3.33 - Зависимость скорости сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 от начальной концентрации инициатора ДАП-101 ( $C_0$ )

Расчет порядка реакции проведен методом Вант-Гоффа [106], [107] по формуле:

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg(c_0)_1 - \lg(c_0)_2},$$

где  $(c_0)_1$ ,  $(c_0)_2$  - начальная концентрация инициатора (моль·л<sup>-1</sup>) для точек прямой на рисунке 3.33;

$V_1$ ,  $V_2$  - скорость сополимеризации (моль·(л·с)<sup>-1</sup>) для точек прямой на рисунке 3.33.

Порядок реакции равен  $n = 0,7 \pm 0,1$ . Отклонение порядка от значения 0,5, характерного для квадратичного обрыва цепей, в сторону 1, означает мономолекулярный обрыв цепей, обычный для процессов полимеризации с высаждением образующегося полимера из раствора [78]. К такому типу относится процесс сополимеризации в растворе.

Таким образом, при проведении радикальной сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе с использованием в качестве инициаторов перфторированных пероксидов ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221 с ростом концентрации любого из них наблюдается:

- линейный рост скорости сополимеризации;
- постоянство состава (ЭМ) сополимера.

В результате проведенных экспериментов получен сополимер ТФЭ и мономера ФС-141, имеющий значения ЭМ, подходящие для производства ИОМ для топливных элементов.

Одной из важных характеристик сополимера, по величине которой оценивается его молекулярная масса, является ПТР. Чем больше значение ПТР сополимера, тем меньше его молекулярная масса. Кроме того, по величине ПТР определяются условия для получения ИОМ экструзионным способом. Сополимеры, синтезированные с участием любого из впервые полученных ПФДАП, имеют подходящие ПТР. В таблице 3.17 приведены данные для

сополимера Ф-4СФ, полученного при инициировании процесса сополимеризации ДАП-101.

Таблица 3.17 - Показатель текучести расплава сополимера Ф-4СФ, полученного в разных растворителях и с использованием ДАП-101 в качестве инициатора ( $T=40$  °С,  $P=0,45$  МПа,  $C_{\text{ДАП-101}}=6,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

| Растворитель | ЭМ  | ПТР, г/10 мин при 270 °С |
|--------------|-----|--------------------------|
| R-113        | 995 | 21                       |
| RC-316       | 991 | 19                       |
| МД-46        | 990 | 18                       |

### 3.8 Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси

Чтобы определить зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси, вернемся к определению растворимости ТФЭ и мономера ФС-141 в растворителе RC-316 в рабочем интервале температур.

На рисунках 3.34 и 3.35 приведена растворимость ТФЭ в мономере ФС-141 и растворителе RC-316 в рабочем интервале температур:

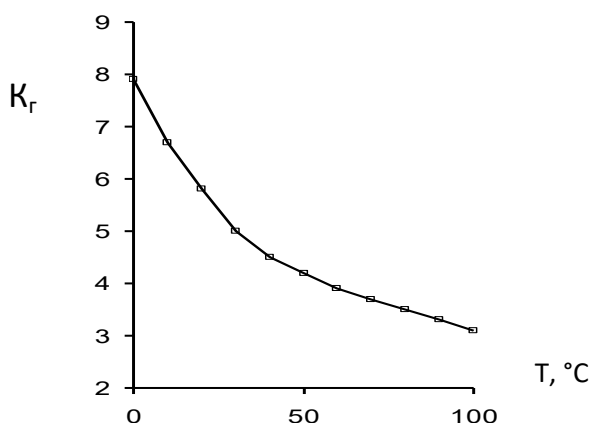


Рисунок 3.34 - Растворимость ТФЭ в мономере ФС-141

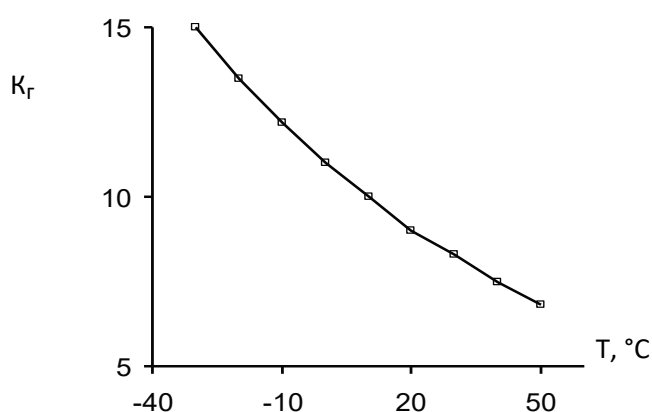


Рисунок 3.35 - Растворимость ТФЭ в RC-316

Растворимость оценивали по величине константы Генри, в которой концентрацию ТФЭ в жидкой фазе реакционной смеси можно рассчитать по формуле Кричевского:

$$C_{жс} = K'_Г \cdot C_{газ} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)},$$

где  $C_{газ}$  – концентрация ТФЭ в газовой фазе (моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>),

$K'_Г$  – константа Генри для смеси мономер ФС-141 и РС-316:

$$\ln K'_Г = x_1 \cdot \ln K_{Г1} + x_2 \cdot \ln K_{Г2},$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли мономера ФС-141 и РС-316 в реакционной смеси, определялись хроматографически,  $K_{Г1}$  и  $K_{Г2}$  константы Генри для мономера ФС-141 и РС-316 при рабочей температуре определялись по рисункам 3.28 и 3.29).

Затем была изучена зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси (рисунок 3.36):

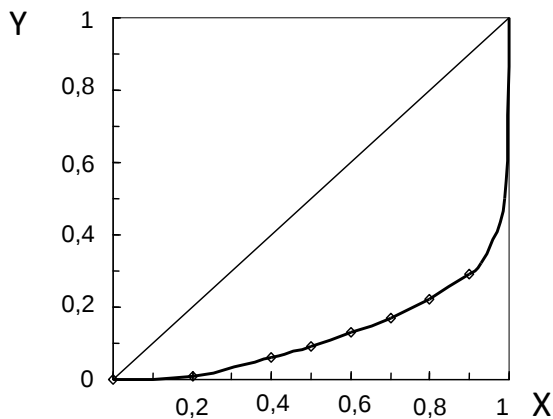


Рисунок 3.36 - Зависимость состава сополимера Ф-4СФ от состава мономерной смеси. Соотношение R-113:ФС-141=2:1 (масс.),  $T=35^{\circ}\text{C}$ . Концентрация инициатора  $6,7 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>.  $y, x$  – содержание ФС-141 в сополимере и мономерной смеси соответственно (мол. доля)

Методом Фейнмана-Росса на основе данных рисунка 3.36 рассчитаны константы сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141:

$$r_{\text{ТФЭ}} = 9,0 \text{ и } r_{\text{ФС-141}} = 0,04,$$

а также параметры Алфрея-Прайса для мономера ФС-141:

$$Q_{\text{ФС-141}}=0,02, \bar{\ell}_{\text{ФС-141}}=2,23.$$

Параметры Алфрей-Прайса для ТФЭ известны [74]:  $Q_{\text{ТФЭ}}=0,049, \bar{\ell}_{\text{ТФЭ}}=1,22.$

Значения констант сополимеризации ( $r_{\text{ТФЭ}} \gg 1, r_{\text{ФС-141}} \rightarrow 0$ ) свидетельствуют о том, что сополимер Ф-4СФ должен состоять из блоков ТФЭ, между которыми включены единичные звенья мономера ФС-141. Кроме того, с ростом содержания звеньев мономера ФС-141 в сополимере должна снижаться молекулярная масса сополимера, что наблюдается на практике.

Полученные значения констант сополимеризации характерны для сополимеризации ТФЭ с перфторвиниловыми эфирами независимо от наличия в последних функциональных групп и их природы. Полярная функциональная группа в молекуле перфторвинилового эфира, отделенная от двойной связи несколькими метиленовыми и простыми эфирными группами, не оказывает заметного влияния на радикальную реакционную способность и полярность  $\text{C}=\text{C}$  связи.

Зависимость скорости сополимеризации ТФЭ с ФС-141 от состава мономерной смеси представлена на рисунке 3.37. При низком содержании ТФЭ в мономерной смеси скорость сополимеризации очень мала и экспоненциально повышается с ростом мольной доли ТФЭ. Подобный характер этой зависимости обычен для мономеров со значительно различающейся реакционной способностью.

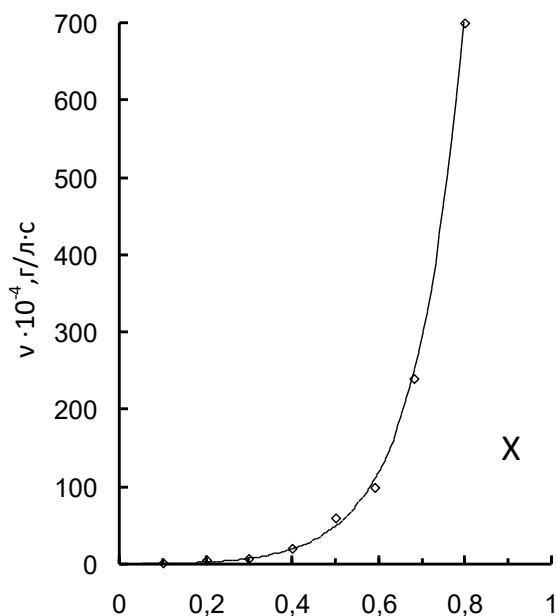


Рисунок 3.37 - Зависимость скорости  $v$  ( $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ) сополимеризации ТФЭ с мономером ФС-141 от состава мономерной смеси.

Концентрация инициатора  $6,7 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $T=35^\circ\text{C}$ ,

Соотношение X-113:ФС-141=2:1 (мас.). Соотношение ТФЭ:ФС-141=1:1 (мольн.).

X – содержание ТФЭ в мономерной смеси (мол. доля).

Установленные значения констант сополимеризации ТФЭ ( $r=9,0$ ) и мономера ФС-141 ( $r=0,04$ ) свидетельствуют о том, что сополимер Ф-4СФ должен состоять из блоков тетрафторэтилена, между которыми включены единичные звенья мономера ФС-141.

Реакционная способность ТФЭ в реакции сополимеризации на два порядка выше, чем у мономера ФС-141, следствием чего является экспоненциальный рост скорости сополимеризации этих мономеров с ростом мольной доли ТФЭ в реакционной смеси.

### 3.9 Получение и свойства ИОМ на основе исследуемых ПФДАП

В ходе работы из всех сополимеров, синтезированных с участием новых ПФДАП и в разных растворителях, были получены ИОМ.

При производстве ИОМ используют два основных метода получения: экструзию сополимера в сульфонилфторидной форме с последующим переводом пленки в сульфокислотную форму, и поливной метод из раствора, основанный на формировании мембран из растворов сополимера в солевой форме сульфокислоты. Мембраны, полученные методом полива обладают более высокой проводимостью по сравнению с мембранами, полученными экструзией, однако уступают по механическим характеристикам.

Для получения мембран методом полива была сконструирована специальная установка с регулируемой толщиной мембраны и размерами 500x300 мм. Установка позволяет формировать достаточно большие по площади и тонкие поливные мембраны с регулированием скорости испарения растворителя с последующим отжигом полученных мембран для улучшения механических свойств. При выборе режима скорости испарения растворителя и регулирования температуры подложки руководствовались тем, что мембраны с оптимальными характеристиками возможны лишь при использовании слабokonцентрированных растворов сополимера Ф-4СФ. Поэтому для получения мембран использовали 2-3 %-е растворы сополимеров в диметилформамиде (ДМФА). Сополимер предварительно в течение 2 ч был гидролизован слабым (не более 5 %) водным

раствором гидроксида натрия при температуре 90 °С. Быстрое испарение растворителя (при  $T > 90$  °С) приводит к деформации образцов, а концентрация раствора сополимера  $> 2$  % - к и большой разнотолщинности формирующихся мембран. Оптимальным режимом формирования мембран толщиной 50 мкм является скорость испарения ДМФА в интервале 30-40 % масс. в час при температуре подложки 70-75°С. Количество и скорость испарения растворителя контролируется взвешиванием растворителя, сконденсировавшегося в нижней части установки. После ректификации отработанный ДМФА можно использовать снова. Для закрепления механических свойств полученных мембран производят их отжиг при температурах 170-200 °С в течение 1-2 ч. После получения поливной мембраны в  $\text{SO}_3\text{Na}$ -форме по стандартной процедуре её переводят в сульфокислотную  $\text{SO}_3\text{H}$ -форму, необходимую для создания конечной протонпроводящей мембраны [46]. Для этого мембрану обрабатывают 10 % раствором азотной кислоты.

Характеристики полученных ИОМ приведены в табл. 3.18. Для сравнения приведены показатели мембраны Nafion-112, полученной в аналогичных условиях. Все полученные ИОМ обладают довольно высокой протонной проводимостью, соответствующей составу сополимера.

Таблица 3.18 - Основные характеристики ИОМ, полученные из сополимера Ф-4СФ с ЭМ 1000 г/моль·экв, произведённые с использованием новых инициаторов полимеризации ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221 в растворе R-113

| Свойство ИОМ                                                       | Nafion-112 | Образцы ИОМ, полученные с использованием |         |         |
|--------------------------------------------------------------------|------------|------------------------------------------|---------|---------|
|                                                                    |            | ДАП-101                                  | ДАП-161 | ДАП-221 |
| Средняя толщина, мкм                                               | 51         | 50                                       | 50      | 50      |
| Прочность на разрыв, МПа                                           | 43         | 20                                       | 19      | 21      |
| Протонная проводимость, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 80 °С | 0,083      | 0,108                                    | 0,107   | 0,109   |
| Обменная емкость, мг-экв                                           | 0,89       | 0,97                                     | 0,98    | 0,97    |
| Влагопоглощение, %                                                 | 38         | 48                                       | 48      | 49      |

Из табл. 3.18 видно, что мембраны, полученные с участием новых инициаторов, по большинству параметров не уступают импортному аналогу.

Для испытаний использовали образцы, полученные поливным способом, имеющие среднюю толщину 50 мкм. По механической прочности мембраны, полученные с применением новых инициаторов, уступают зарубежным аналогам, но протонная проводимость, измеренная при 80 °С, превышает характеристику Nafion-112 в среднем на 30 %. Обменная емкость – это величина, характеризующая концентрацию функциональных групп в мембране. Как видно из табл.3.18, ИОМ, полученные с новыми инициаторами имеют более высокую протонную проводимость и обменную емкость. Это можно объяснить повышенным содержанием функциональных групп (в том числе за счет присутствия в молекулах сополимера продуктов разложения пероксидов-инициаторов). По этой же причине значение влагопоглощения у новых ИОМ выше, поскольку именно функциональные сульфогруппы сополимера проявляют высокую склонность к гидратации, что в свою очередь обеспечивает увеличение гибкости и эластичности изготовленных на их основе ИОМ. Даже в воздушно-сухом состоянии сульфокислотные мембраны сохраняют молекулы воды, чем больше сульфогрупп, тем больше молекул воды в структуре мембраны, тем более гибкой и эластичной становится ИОМ, что обеспечивает ей дополнительные преимущества.

Несмотря на разнородный химический состав полимерных цепей и водонаполнение пор и каналов, все полученные мембраны на макроуровне обладают изотропными свойствами – прочность и протонная проводимость не меняется от направления в материале. В то время как другие полимеры с большим количеством функциональных групп часто разрушаются при набухании и могут даже растворяться, новые образцы мембран, полученные на основе полимера с родственным мономеру инициатором, при набухании до 48-49 % сохраняют свою структуру и свойства. Кроме того, такая прочность должна приводить к сохранению удовлетворительной проводимости при более высокой температуре

(до +130 °С) и создавать благоприятные предпосылки для последующей обработки неорганическими кислотами (гидролизу ИОМ).

Испытания образцов проводились во ФГУП «Центральном научно-исследовательском институте судовой электротехники и технологии» (ЦНИИ «СЭТ»), г. Санкт-Петербург.

Таким образом, мембраны, полученные с использованием новых перфтордиацилпероксидов, по своим свойствам не уступают, а в некоторых случаях и превосходят характеристики одной из самых востребованных ныне существующих мембран для производства топливных элементов.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые взаимодействием фторангидридов (промежуточных продуктов и отходов производства мономера ФС-141 с пероксидом натрия синтезирован ряд перфтордиацилпероксидов:

•бис-(2-трифторметил -5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил) пероксид (ДАП-101) ;

•бис-(2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноил)пероксид (ДАП-161);

•бис-(2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9-триоксаперфторундеканоил)пероксид (ДАП-221).

Идентификация соединений подтверждена химическими методами и методами ЯМР-спектроскопии.

2. В процессе изучения кинетики термического разложения полученных перфтордиацилпероксидов определены периоды полураспада при различных температурах, определена эффективность инициирования (растворитель РС-316, Т=40 °С) составляет: ДАП-101 - 0,86 %; ДАП-161 – 0,81 %; ДАП-221 – 0,75 %. Новые диацилпероксиды успешно применены в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141. В результате проведенных исследований выбран оптимальный инициатор бис-(2-трифторметил -5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил) пероксид (ДАП-101).

3. Проведены исследования по замене озоноопасного растворителя 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана на озоносберегающие гексафтордихлорциклобутан и перфторметилдиэтиламин в сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141. Определена растворимость ТФЭ в выбранных растворителях и мономере ФС-141. В результате проведенных исследований выбран оптимальный растворитель гексафтордихлорциклобутан.

4. Изучены основные закономерности сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 с использованием новых инициаторов и растворителей. Получены образцы сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 с эквивалентной массой в диапазоне 950 – 1050 г/моль в оптимальных условиях  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=0,45\text{ МПа}$ , что позволяет использовать сополимер в производстве ионообменных мембран топливных элементов.
5. Показано, что использование в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 новых ПФДАП, позволяет получить сополимер Ф-4СФ и ИОМ на его основе с протонной проводимостью в диапазоне 0,107 – 0,109  $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что превышает данный показатель у импортных аналогов.
6. Исследования проведены на пилотной установке АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)». Получена партия сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 со средним значением эквивалентной массы 990 г/моль, в оптимальных условиях:  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=0,45\text{ МПа}$ , инициатор бис-(2-трифторметил -5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил) пероксид, растворитель - гексафтордихлорциклобутан.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паншин, Ю.А. Фторопласты / Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская. - Л. : Химия, 1978. – 232 с.
2. Волков, В. В. Мембраны и нанотехнологии / В.В. Волков [и др.]; Российские нанотехнологии. - 2008. - Т. 3, - № 11. - С. 67.
3. Girard, J. Principles of Environmental Chemistry / J. Girard // Jones and Bartlerr publ. inc. – Burlington, 2013. – 711p.
4. European Commission. Eur 20719 EN – Hydrogen Energy and Fuel Cells – A Vision of Our Future. Luxemburg: Office for Official Publications of the European Committees [Электронный ресурс]. – 2003. - 36 p.
5. Baker, R.W. Membrane technology and applications / R.W. Baker // 2<sup>nd</sup> Ed., Chichester: Wiley. - 2004.
6. Хавкинс, Э.Дж.Э. Органические пероксиды / Э.Дж.Э. Хавкинс. - Л. : Химия, 1964. - 536с.
7. Антоновский, В. Л. Органические перекисные инициаторы / В. Л. Антоновский. – М. : Химия, 1972. - 445с.
8. Уолл, Л. Фторполимеры / Л. Уолл . - М. : Мир, 1975. - 448с.
9. Walker, N.S. Synthesis of perfluoro-t-butyl esters from acid fluorides and potassium perfluore-t-butoxide / N.S. Walker // Journal of Fluorine Chemistry - 1975. - № 5. - P. 135-139.
10. DeMarco, R. A., Fluorinated peroxides / R. A. DeMarco // Inorganic Chemistry and Radiochemistry - 1974. - № 16. - P. 109-176.
11. Sawada, H. Chemistry of fluorinated Organic Peroxides / H. Sawada // Journal of Synthetic Organic Chemistry - 1986. - V. 44. - № 7. - P. 600-611.
12. Фокин, А.В. Реакции пероксидисульфурилфторида и галогенфторсульфатов с органическими соединениями / А. В. Фокин [и др.] // Успехи химии. - 1982. -Т.51, Вып. 8. - С. 1258-1286.

13. Мухаметшин, Ф.М. Успехи химии фторорганических гипогалогенидов и родственных им соединений / Ф.М. Мухаметшин // Успехи химии. -1980. -Т. 49, Вып. 7. - С. 1260 - 1288.
14. Рахимов, А. И. Химия и технология органических перекисных соединений / А. И. Рахимов. - М. : Химия, 1979. - 389с.
15. Заявка 147756, МПК С 07 С 409/34. Fluorinated acyl peroxides / Orville H. Bullitt ; EPUR S.A. - № 2559630 ; заявл. 04.03.50 ; опубл. 10.07.51. США.
16. Заявка 27614, МПК С 07 С 407/006. Method for storing perhaloacetyl peroxide and stabilized perhaloacetyl peroxide / William T. Miller ; EPUR S.A. - № 2580358 ; заявл. 17.05.48 ; опубл. 25.12.51. США.
17. Заявка 81839169, МПК С 08 F 214/262. Tough stable tetrafluoroethylene-fluoroalkyl perfluorovinyl ether copolymers / Dana Peter Carlson ; EPUR S.A. - № 3642742 ; заявл. 22.04.69 ; опубл. 15.02.72. США.
18. Заявка 71792668, МПК С 08 F 8/14. Stabilized tetrafluoroethylene-fluoroolefin copolymers having methyl ester end-groups and process for producing same / Dana Peter Carlson ; EPUR S.A. - № 3674758 ; заявл. 01.04.68 ; опубл. 04.07.72. США.
19. Ryce, D.E. Polysulfone-Nylon 6 Block Copolymers and Alloys Polymer Preprints / D. E. Ryce // Polymer Preprints. - 1971. – № 12. – P. 276.
20. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozon Layer // United Nations [Электронный ресурс]. - Treaty Series. - vol. 1522, № 26369, 1989. – (Электронная книга).
21. Малых, Е. Б. Водородная энергетика: оценка перспектив развития / Е. Б. Малых [и др.] // Естественно-гуманитарные исследования. – 2022. - №41(3). – С. 216-220.
22. Филиппов С. П. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы / С. П. Филиппов [и др.] // Успехи химии. – 2021. - №90(6). – С. 627-643.

23. Иванчев С.С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С.С. Иванчев [и др.] //Успехи Химии. – 2010. – Т.79 (2). – С. 117-134.
24. Primachenko Oleg N. New Generation of Compositional Aquivion®-Type Membranes with Nanodiamonds for Hydrogen Fuel Cells: Design and Performance / Oleg N. Primachenko // Membranes/ - 2022. - V.12. - № 9. - P. 827.
25. Березина, Н. П. Электрохимия мембранных систем / Н. П. Березина. – Краснодар : Изд-во КубГУ, 2009. - 137 с.
26. Исикава, Н. Фтор: Химия и применение / пер. с яп.; Н. Исикава, Е. Кобаяси. – М. : Мир, 1982 – 87 с.
27. Ameduri, B. Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications / B. Ameduri // Progress in Polymer Science. - 2001. - V. 26. - P. 105.
28. Souzy, R. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes / R. Souzy // Progress in Polymer Science. - 2005. - V. 30. - P. 644-687.
29. Glösen, A. Membranen für Polymerelektrolyt – Brennstoffzellen / A. Glösen // Chemie Ingenieur Technik. - 2003. - V. 75. - P. 1591.
30. Roziere, J. Non-Fluorinated Polymer Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells / J. Roziere // Annual Review of Materials Research. - 2003. - V. 33. - P. 503.
31. Mauritz, K.A. State of Understanding of Nafion / K.A. Mauritz // Chemical Reviews. - 2004. - V. 104. - P. 4535-4585.
32. Kreuer, K. D. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology / K. D. Kreuer // Chemical Reviews. - 2004. - V. 104. - P. 4637-4678.
33. Weber, A.Z. Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells / A.Z. Weber // Chemical Reviews. - 2004, - V. 104. - №10. - P. 4679-4726.
34. Cazette, L. Fundamentals and Applications Fuel Cells. / L. Cazette // Fuel Cells. – 2001. - V. 1. - № 1. - P. 5.

35. Borup, K. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation / K. Berup // Chemical Reviews. - 2007. - V. 107. - P. 3904-3951.
36. Иванчев, С.С. Фторированные протонопроводящие мембраны типа Нафион- прошлое и настоящее / С. С. Иванчев // Журнал прикладной химии. - 2008. Т. 81, - С. 529-545.
37. Shiraldi, O.A. PEMFC Membrane – Life-limiting Considerations / O. A. Shiraldi // Polymer Reviews. - 2005. - V. 46. - P. 315.
38. Rusanov, A.L. Condensation polymers based on chloral and its derivatives / A. L. Rusanov // Advances in Polymer Science. - 1994. - V. 111. - P. 115-175.
39. Русанов, А.Л., Синтез полимеров с протогенными группами с использованием полимераналогичных превращений / А. Л. Русанов [и др.] // Успехи химии. - 2007. - Т. 76. - С. 1145.
40. Добровольский, Ю.А. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов / Ю. А. Добровольский [и др.] // Российский химический журнал. - 2006. - Т. 50. - № 6. - С. 95-104.
41. Ярославцев, А.Б. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах / А. Б. Ярославцев [и др.] // Успехи химии. - 2003. - Т. 72. - С.438.
42. Eisenberg, A. Perfluorinated Ionomer Membranes / A. Eisenberg // American Chemical Society. - 1982. – P. 500.
43. Иванчев, С. С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С. С. Иванчев [и др.] - Успехи химии. - 2010. - Т. 79. - №2. - С. 117.
44. Иванчев, С.С. Научные основы новой технологии получения перфторированного полимерного электролита для топливных элементов / С. С. Иванчев [и др.]// Мембраны и мембранные технологии. - 2012. - Т.2. - №1. - С. 3-12.
45. Wu, D. A comparative study of the hydrated morphologies of perfluorosulfonic acid fuel cell membranes with mesoscopic simulations / D. Wu // Energy & Environmental Science. – 2008. – V. 1. - №2. –P. 384.

46. Примаченко, О.Н. Взаимосвязь морфологии, наноструктуры и прочностных свойств перфторированных протонпроводящих мембран типа AQUIVION<sup>®</sup>, полученных методом полива из раствора» / О.Н. Примаченко [и др.] // Журнал прикладной химии. - 2018. - Т.91. - №1. - С. 110-114.
47. Rikukawa, M. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers / M. Rikukawa [et al.] // Progress in Polymer Science. – 2000. – V. 25. – P. 1463.
48. Ямабэ, М. «Новое в технологии соединений фтора» / М. Ямабэ. - М. : Мир, 1984. - С. 336-354.
49. Кирш, Ю.Э. Карбоцепные перфторированные сополимеры с функциональными группами и катионные мембраны на их основе: синтез, структура и свойства / Ю. Э. Кирш и [и др.] // Успехи химии. – 1990 - Т. 59, - №6. - С. 970-994.
50. Vaughan D. J. Nafion an electrochemical traffic controller / D. J. Vaughan // Du Pont Innovation. - 1973. - V. 4. - №3. - P. 10.
51. Заявка 47814 U. S CL 204/252, Int. CL C 25 B 13/08. Low equivalent weight sulfonic fluoropolymers / Bobby R. Ezzell; EPUR S.A. - № 4940525; заявл. 8.05.1987 ; опубл. 10.07.1990. США.
52. Stassi, A. Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation / A. Stassi et al. // Journal of Power Sources. - 2011. - V.196. - P. 8925 – 8930.
53. Бузник, В. М. Фторполимерные материалы: В. М. Бузник; Томск: НТЛ, 2017. – 600 с.
54. Заявка 384545, МПК C 07 C 309/82. Fluorocarbon vinyl ether polymers / Connolly Donald James ; EPUR S.A. - № 3282875 ; заявл. 22.07.64 ; опубл. 01.11.66. США.
55. Заявка 679162, МПК C 08 F 214/26. Process for homopolymerization of tetrafluoroethylene and copolymerization of same with fluoro co-monomers in the

- solvent 1,1,2 - trichloro - 1,2,2 – trifluoroethane / Dana Peter Carlson ; EPUR S.A. - № 3528954 ; заявл. 30.10.67 ; опубл. 15.09.70. США.
56. Заявка 4620, МПК С 08 F 214/262. Polymerization of fluorinated copolymers / Walther G. Grot ; EPUR S. A. - № 5281680 ; заявл. 14.01.93 ; опубл. 25.01.94. США.
57. Заявка 739728, МПК С 25 В 1/46. Process for producing fluorinated copolymer having ion-exchange groups / Hiroshi Ukihashi ; EPUR S. A. - № 4116888 ; заявл. 08.11.76 ; опубл. 26.09.78. США.
58. Заявка 145760, МПК С 08 F 16/30. Polyfluoroallyloxy compounds, their preparation and copolymers therefrom / Carl G. Krespan ; EPUR S. A. - № 4349650 ; заявл. 01.05.80 ; опубл. 14.09.82. США.
59. Заявка 62288614 МКИ С 08 J 214/26. Manufacture of sulfonate-containing perfluorocarbon polymers for high capacity ion-exchange membranes / Miyake H. ; EPUR S.A. - № 62-288614 ; опубл. 1987. Япония.
60. Заявка 62288615 МКИ С 08 J 214/26. Manufacture of sulfonate-containing perfluorocarbon polymers for high capacity ion-exchange membranes / Miyake H. ; EPUR S.A. - № 62-288615 ; опубл. 1987. Япония.
61. Заявка 62288616 МКИ С 08 J 214/26. Manufacture of sulfonate-containing perfluorocarbon polymers for high capacity ion-exchange membranes / Miyake H. ; EPUR S.A. - № 62-288616 ; опубл. 1987. Япония.
62. Заявка 62288617 МКИ С 08 J 214/26. Manufacture of sulfonate-containing perfluorocarbon polymers for high capacity ion-exchange membranes / Miyake H. ; EPUR S.A. - № 62-288617 ; опубл. 1987. Япония.
63. Заявка 152856, МПК С 25 В 13/08. Novel fluorinated copolymer with tridihydrofluorosulfonul fluoride pendant groups and preparation thereof / Kyoji Kimoto ; EPUR S.A. - № 4329435 ; заявл. 23.05.80 ; опубл. 11.08.82. США.

64. Заявка 158425, МПК С 08 F 214/184. Novel polymers having acid functionality / Bobby R. Ezzell ; EPUR S.A. - № 4330654 ; заявл. 11.06.80 ; опубл. 18.05.82. США.
65. Заявка 330608, МПК С 25 В 13/08. Perfluoro vinyl ethers / Kyoji Kimoto ; EPUR S.A. - № 4536352 ; заявл. 14.12.81 ; опубл. 20.08.85. США.
66. Линейный статистический терполимер тетрафторэтилена с функциональными перфторированными сомономерами и способ его получения: пат. 2267498 Российская Федерация : МПК С 08 F 214/26, Боброва Л. П., Острижко Ф. Н., Тимофеев С. В., Дерюжов Ю. М. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Пластполимер» (СПб). - 2004122353/04; заявл. 20.07.2004; опубл. 10.01.2006.
67. Одинокоев, А. С. Кинетика сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор (3, 6-диокса-4-метил-7-октен) сульфонилфторидом / А.С. Одинокоев [и др.] // Журнал прикладной химии. - 2010. - Т. 82. - Вып.1. - С.113-116.
68. Заявка 679162, МПК С 08 F 214/262. Process for homopolymerization of tetrafluoroethylene and copolymerization of same with fluoro co-monomers in the solvent 1,1,2 - trichloro - 1,2,2 – trifluoroethane / Dana Peter Carlson ; EPUR S.A. - № 3528954 ; заявл. 30.10.67 ; опубл. 15.09.70. США.
69. Encyclopedia of Chemical Processing. NY: Teylot and Francis E.D. by S.Lee
70. Заявка 25859, МПК С 07 С 309/81. Fluorocarbon sulfonyl fluorides / Hugh Harper Gibbs ; EPUR S.A. - № 3041317; заявл. 02.05.60 ; опубл. 26.06.62. США.
71. Mohtasham, J,  $\beta$ -Fluorosultones: synthesis, reactivity, structure and uses / J. Mohtasham // Coordination Chemistry Reviews. – 1992 - V.112 – P. 47-79
72. England, D. C. Reactions of Fluoroolefins with Sulfur Trioxide / D. C. England // Journal of American Chemical Society. – 1960. - V. 82. - P. 6181-6188.
73. Заявка 300076, МПК С 07 С 309/82. Fluorocarbon ethers containing sulfonyl groups / Putnam Robert Ervin ; EPUR S. A. - № 3301893 ; заявл. 05.08.63 ; опубл. 31.01.67. США.

74. Заявка 105109, МПК С 08 F 228/02. Copolymers of tetrafluoroethylene and perfluorinated sulfonyl monomers and membranes made therefrom / Darryl D. DesMarteau ; EPUR S. A. - № 5463005 ; заявл. 11.08.1993 ; опубл. 31.10.95. США.
75. Зацепина, Н.Н. Способ получения 2,5-ди(трифторметил)-3,6-диокса-8-(сульфонилфторид)перфтороктаноил фторида / Н. Н. Зацепина [и др.] // Фторные заметки. – 2011 - № 3(76). – С. 3-4.
76. Зацепина, Н. Н. Фторсодержащие мембранно-каталитические полимерные материалы и системы / Н. Н. Зацепина [и др.] // Сборник научных трудов под редакцией Барабанова В.Г. СПб. – 2010 - С. 42-49.
77. Пономаренко, В. А. Фторсодержащие гетероцепные полимеры / В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Алыбина. – М. : Наука, 1973. - 304с.
78. Багдасарьян, Х.С. Теория радикальной полимеризации / Х. С. Багдасарьян. – М. : Наука, 1966. - 299с.
79. Иванчев, С.С. Радикальная полимеризация / С. С. Иванчев. – Л. : Химия, 1975. – 280с.
80. Brodie, B. C. On the atomic weight of graphite / B. C. Brodie // Annales des Chimie. – 1858. - №2. – Р. 108.
81. Карножицкий, В. Органические пероксиды / В. Карножицкий. – М. : Иностранная литература, 1961. – 155с.
82. Разуваев, Г.А. Основные направления в исследованиях органических перекисных соединений / Г. А. Разуваев. - М. : Изд-во АН СССР, 1963. – 198с.
83. Зегельман, В.И. Влияние природы инициатора на термостабильность ПВХ / В. И. Зегельман [и др.] // Пластические массы. - 1990. - №1. – С. 58-61.
84. «Новые материалы, конструкции, технологические процессы», обл. конф. молодых ученых и специалистов (1983 ; Волгоград). Областная конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы,

- конструкции, технологические процессы», 1983 г. / редкол. : М. С. Теплицкий [и др.]. – Волгоград : 1983. – 300 с.
85. Базанова, О. С. Синтез перфтордиацилперекисей и кинетика их термического разложения / О. С. Базанова [и др.] // Фторные заметки. - 2010. – № 6 (73). - с. 3-4.
  86. Cooper, W. The effect of structure of diacyl peroxides on the rates of initiation of the polymerisation of styrene / W. Cooper // Journal of Chemical Society. – 1951. - № 8. - P. – 687.
  87. А. с. 187753 СССР, МПК С 07 С. Метод синтеза пероксиацеталей / А. П. Хардин, А. И. Шрейберт, А. М. Курдюков (СССР). - № 1017916/23-4; заявл. 13.07.65 ; опубл. 20.10.66, Бюл. № 21. – 2с. : ил.
  88. Silbert, L. S. Peroxides. VI.<sup>2</sup> Preparation of t-Butyl Peresters and Diacyl Peroxides of Aliphatic Monobasic Acids<sup>3</sup> / L. S. Silbert // Journal of the American Chemical Society. – 1959. - № 81(10). – P. 2364-2367.
  89. Сасс, В.П. Методика определения параметров сополимеризации из ЯМР-спектра цепи сополимера / В. П. Сасс [и др.] // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1978. – Т. 26. – С. 222 – 223.
  90. Усачева, Т.С. Общая химическая технология полимеров. Часть 1. Основы технологии синтеза полимеризационных полимеров: текст лекций / Т. С. Усачева ; ГОУ ВПО ИГХТУ. - Иваново, 2006. – 35 с.
  91. Заявка 147756, МПК С 07 С 409/34. Fluorinated acyl peroxides / Orville H. Bullitt ; EPUR S.A. - № 2559630 ; заявл. 04.03.50 ; опубл. 10.07.51. США.
  92. Заявка 226927, МПК С 08 F 14/22. Production of bis (perfluoroacyl) peroxides / Donald M Young ; EPUR S.A. - № 2792423 ; заявл. 17.05.51 ; опубл. 14.05.57. США.
  93. А. с. СССР N 1694567, кл. С 07 С 51/58, 1991
  94. Пат. США N 3321515, кл. 260/544, 1967
  95. Способ получения перфтордипропионилпероксида : пат. 2154057 Российская Федерация : МПК С 07 С 407/00А , С 07 С 409/16В / Боровнев Л.

- М., Голубев А. Н., Захаров В. Ю., Масляков А. И., Калашникова Н. А. ; заявитель и патентообладатель АООТ "Кирово-Чепецкий химический комбинат им. Б. П. Константинова". - 96104997/04 ; заявл. 14.03.1996; опубл. 10.08.2000.
96. Серов, С.И. Синтез и исследование термической стабильности ацилпероксидов / С. И. Серов [и др.] // Журнал органической химии. – 1980. - Т. 16. - № 8. - С. 1603-1607.
97. Кобрина, Л.С. Радиальные реакции полифторароматических соединений / Известия Академии наук СССР, сер. хим. - 1969. - С. 2628.
98. Burdon, J. Highly fluorinated heterocycles. Part V. The preparation and some reactions of tetrafluorothiophen and some polyfluorothiophens / J. Burdon // Journal of Chemical Society. – 1969. - №5. – P. 822 – 823.
99. Рахимов, А.И. Химия и технология фторорганических соединений / А. И. Рахимов. - М.: Химия, 1986. - 271с.
100. Русанов, А.Л. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров / А. Л. Русанов [и др.] // Успехи Химии. – 2002. - Т. 71 (9). – С. 862-877.
101. Саймонс, Дж. Успехи химии фтора / Дж. Саймонс. – М. : Химия, 1964. – 248 с.
102. Харченко, А.П. Рабочая инструкция на опытную установку электрохимического фторирования / А. П. Харченко [и др.]. - Пермский филиал ГИПХ. – 1980. - 43с.
103. Абрамов, С.П. Количественное определение превращения сульфонилфторидных групп в сополимере тетрафторэтилена с перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторидом в процессе гидролиза / А. П. Абрамов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2009. - Т. 82, Вып. 12. - С. 2043-2047.
104. Способ получения перфторированного сополимера с сульфогруппами: пат. 2412948 Российская Федерация : МПК С 08 F 2/06, С 08 F 14/26, С 08 F

214/26, С 08 F 14/18 / Базанова О. С., Одинокоев А. С., Соколов Л. Ф., Максимов Б. Н., Барабанов В. Г. ; заявитель и патентообладатель ФГУП «РНИЦ «Прикладная химия» (СПб). - 2009134581/05; заявл. 15.09.2009; опубл. 27.02.2011.

105. Способ получения перфторированного сополимера с сульфогруппами: пат. 2412208 Российская Федерация : МПК С 08 F 214/00, С 08 F 2/04, С 08 F 2/06 / Базанова О. С., Одинокоев А. С., Соколов Л. Ф., Максимов Б. Н., Барабанов В. Г., Лютикова Е. К. ; заявитель и патентообладатель - ФГУП «РНИЦ «Прикладная химия» (СПб). - 2009126836/04 ; заявл. 13.07.2009; опубл. 20.02.2011.
106. Захарьевский, М. С. Кинетика и катализ: М. С. Захарьевский ; Л. : ЛГУ, 1963. – 314 с.
107. Базанова, О. С. Влияние растворителей на сополимеризацию тетрафторэтилена и перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида / О. С. Базанова // Фторные заметки. – 2013. - № 3 (88). - с. 7-8.
108. Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Е. Т. Денисов; М. : Высшая школа, 1988. – 391 с.