

Базанова Ольга Сергеевна

**ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ
ДИАЦИЛПЕРОКСИДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРОВ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2024

Работа выполнена в лаборатории «Химия и технология функциональных фторированных соединений» Акционерного общества «Российский научный центр «Прикладная Химия (ГИПХ)» (Россия, г. Санкт-Петербург).

Научный руководитель:

Барabanов Валерий Георгиевич

доктор химических наук, профессор, заместитель директора по НИО ХОС, начальник отдела № 8 Акционерного общества «Российский Научный Центр «Прикладная химия (ГИПХ)», г. Санкт-Петербург

Официальные оппоненты:

Игумнов Сергей Михайлович

доктор химических наук, заведующий лабораторией фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва

Алентьев Александр Юрьевич

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное унитарное предприятие научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В.Лебедева (ФГУП «НИИСК»), г. Санкт-Петербург

Защита состоится « 26 » декабря 2024 года в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) в ФГБУН Институт синтетических материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «___» _____ 2024 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

доктор химических наук



Борщев О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Разработка мембранных технологий синтеза и разделения веществ – одно из приоритетных направлений развития современной науки и техники во всем мире. Мембранно-каталитические полимерные материалы на основе перфторированных полимеров благодаря своим уникальным свойствам имеют широкий диапазон применения. Наиболее значимым является использование таких материалов для создания высокоэффективных источников тока (топливных элементов) с полимерными протонопроводящими мембранами. Мембраны на основе перфторированных полимеров отличаются высокой химической и термической стойкостью, а также катионная селективность, низкое электрическое сопротивление, механическая прочность.

Наибольшее практическое значение для производства ионообменных мембран (ИОМ) имеет фторопласт Ф-4СФ – сополимер тетрафторэтилена (ТФЭ) и перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (мономера ФС-141), получаемый по радикальному механизму в растворе. Процесс сополимеризации описывается уравнением, представленным на рисунке 1:

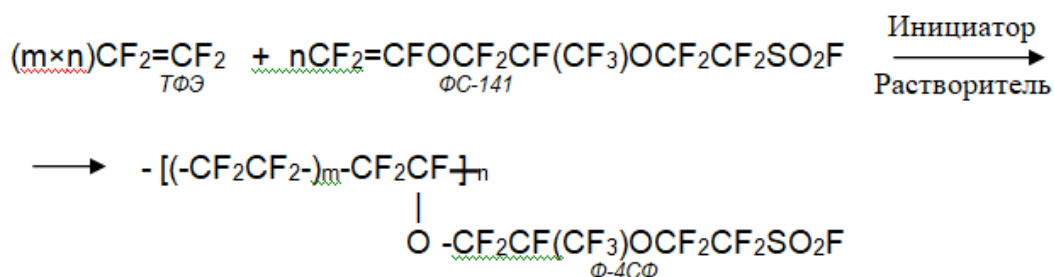


Рисунок 1 Сополимеризация ТФЭ и мономера ФС-141

В качестве инициаторов сополимеризации используются перфторированные диацилпероксиды (ПФДАП), в основном бис-(перфторциклогексаноил)пероксид (ДАП-Ц), производство которого в настоящее время запрещено из-за его высокой экологической опасности.

Процесс получения Ф-4СФ состоит из нескольких стадий, первой из которых является синтез мономера ФС-141. Промежуточными продуктами синтеза ФС-141 являются перфторированные фторангидриды линейного строения, потенциально пригодные для синтеза перфторпероксидов - инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141. Инициаторы, полученные на основе промежуточных продуктов синтеза мономера ФС-141, обладают рядом преимуществ по сравнению с применявшимися ранее:

- 1) строение инициатора идентично строению сополимера Ф-4СФ, что позволяет сохранить структуру сополимера без включения инородных групп и приводит к получению ИОМ с оптимальными свойствами для изготовления топливных элементов;
- 2) возможность всегда иметь необходимое количество сырья для синтеза инициатора, не используя дополнительной технологической линии и аппаратуры;
- 3) инициаторы, полученные из промежуточных продуктов одной из стадий общего производства сополимера, не требуют дополнительного оснащения для хранения и транспортировки, что значительно снижает логистическую нагрузку на производство;

4) возможность использования для синтеза инициаторов полупродуктов с одной из стадий общего производства в значительной степени повышает экологичность процесса.

Исходя из выше сказанного, можно сделать вывод, что синтез альтернативных инициаторов из промежуточных продуктов синтеза ФС-141 для производства Ф-4СФ весьма актуален.

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.

Цель работы:

- разработать условия синтеза и получить сополимер тетрафторэтилена и перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (мономера ФС-141), используя в качестве инициаторов сополимеризации в растворе новые перфтордиацилпероксиды с идентичным сополимеру строением перфторуглеродного скелета;
- выбрать оптимальный озоносберегающий растворитель (взамен озонопасного растворителя 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана (хладона R-113), используемого 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:**

- синтезировать перфтордиацилпероксиды из промежуточных продуктов и отходов производства мономера ФС-141, подтвердить их строение и изучить их свойства;
- провести подбор оптимального фторсодержащего озоносберегающего растворителя, общего при проведении синтеза перфтордиацилпероксидов и при сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе;
- изучить основные закономерности и определить технологические параметры сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе с использованием оптимальных инициаторов и озоносберегающего 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 озоноопасного 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)» с получением партии 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 озоноопасный 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-триоксаперфторундеканол)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: материалы работы докладывались на XI Всероссийской конференции «Химия фтора» (Москва, ИНЭОС РАН, 2016 г.), на открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, ИНЭОС РАН, 2017 г.), на Межотраслевой научно - технической конференции на тему: «Роль электрохимии в развитии энергетики страны» (Севастополь, СГУ, 2018 г.), на V Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, СПбГИКиТ, 2018 г.), на IV Международной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» (Санкт-Петербург, СПбГУПТД, 2018 г.), а также на Всероссийской научно-технической конференции «Наукоемкие технологии и перспективы применения фторорганических продуктов» (к 100-летию ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург, 2019 г.).

Публикация результатов. По материалам диссертации опубликовано 8 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК, получено 2 патента РФ.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 53 рисунка, состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 107 наименований.

Работа выполнена в Акционерном обществе «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» (г. Санкт-Петербург) в рамках государственного контракта по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России до 2020-го года» «Разработка технологии получения мембранно-каталитических полимерных материалов и систем» № 02.523.12.3022 от 02.09.2008 г.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении кратко обоснована актуальность проводимых исследований, сформулирована цель работы и пути ее достижения.

Глава 1. Представлен аналитический обзор, посвященный описанию способов получения и свойствам перфторированных пероксидов, применяемых в качестве инициаторов

сополимеризации фторолефинов. Основное внимание уделено синтезу и свойствам известных ПФДАП, таких как перфтордипропионилпероксид (ПФДПП), перфторди(п-бутил)пероксид (ПФБП), перфторди(-2,5,8-триметил-3,6,9-триоксадодеканоил)пероксид (ДАП-6), перфторбензоил-пероксид (ПФБЛП), а также бис-(перфторциклогексаноил)пероксид (ДАП-Ц). Описана кинетика термического разложения выше перечисленных ПФДАП. В результате определены преимущества и недостатки использования выше перечисленных ПФДАП в качестве инициаторов радикальной сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе.

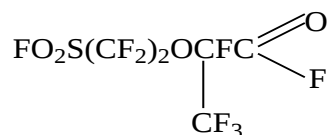
На основании аналитического обзора с учетом возможностей использования промежуточных соединений стадии получения мономера ФС-141 для синтеза ПФДАП сформированы цели и задачи настоящей работы.

Глава 2. Во второй главе содержится описание методик синтеза исходных веществ, анализ получаемых продуктов, указан перечень приборов, используемых в процессе исследования.

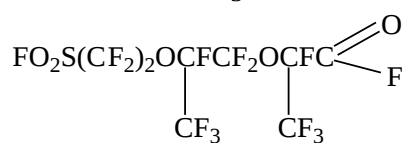
Глава 3. В третьей главе обсуждаются собственные экспериментальные данные автора, касающиеся методов получения новых ПФДАП и изучения их свойств, представлены результаты иницирующей активности вновь синтезированных пероксидов при сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в растворе. Приведены характеристики сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 и ИОМ, полученных с применением в качестве инициаторов сополимеризации впервые синтезированных ДАП-101, ДАП-161, ДАП-221.

1. Синтез ПФДАП

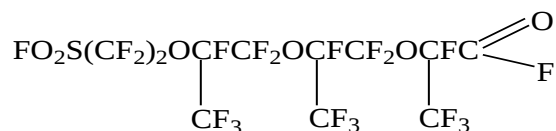
На стадии получения исходного перфторсульфомономера ФС-141 в качестве промежуточных продуктов образуются следующие фторангидриды, которые предлагается использовать для синтеза соответствующих пероксидов – инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141:



2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-окса
перфторпентаноилфторид (ФС-101)

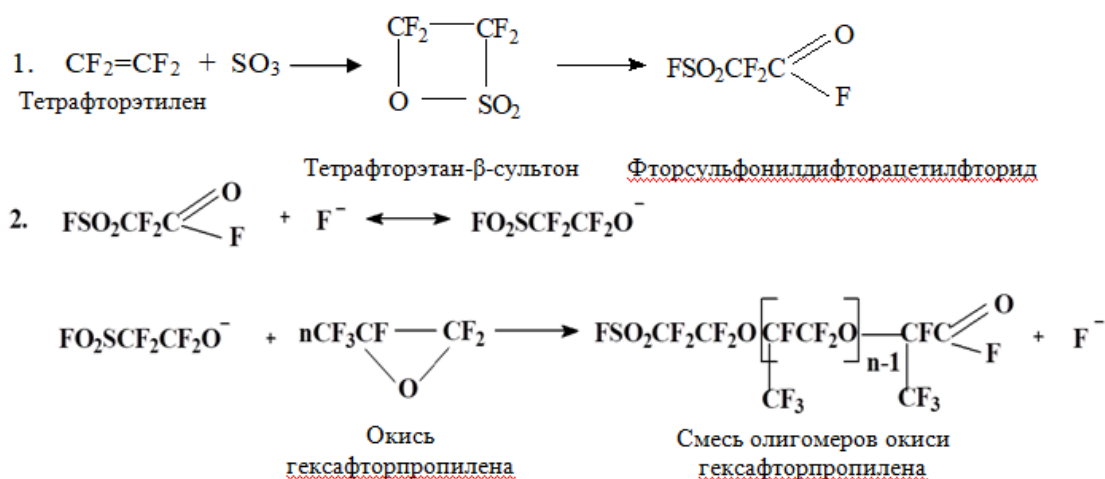


2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-
3,6-диокса перфтороктаноилфторид (ФС-161)



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

Синтез мономера ФС-141 включает несколько стадий, на одной из которых образуется смесь фторангидридов ФС-101, ФС-161 и ФС-221 (рисунок 2):

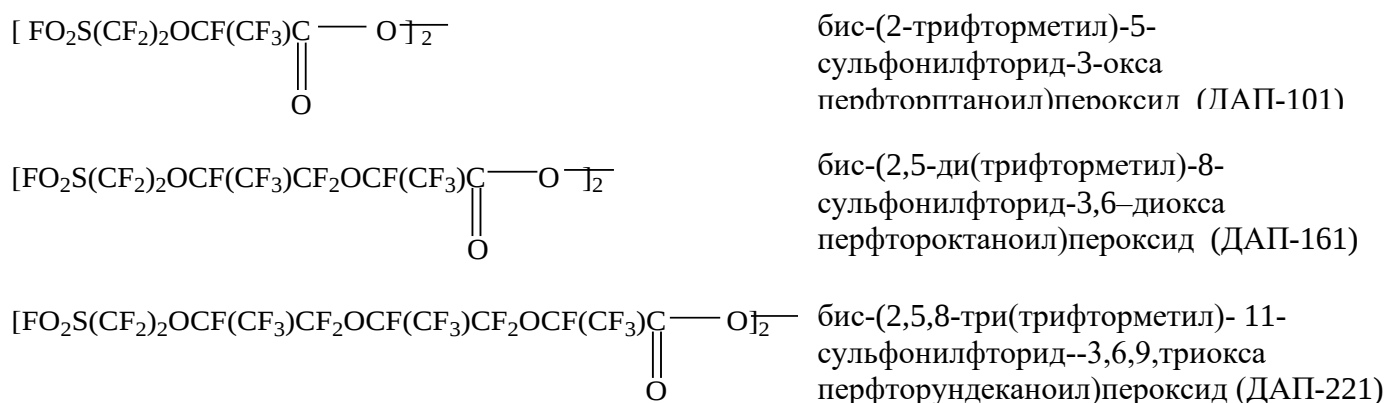


$n=1$ 2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноилфторид (ФС-101)
 $n=2$ 2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноилфторид (ФС-161)
 $n=3$ 2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9-триоксаперфторундеканонилфторид (ФС-221).

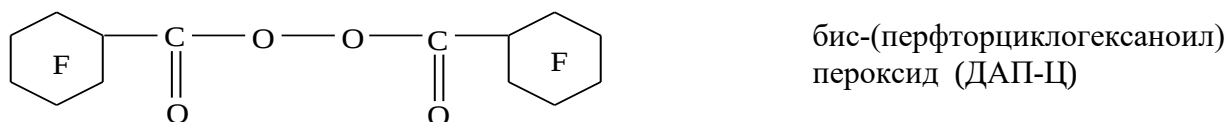
Рисунок 2 Синтез мономера ФС-141

ФС-161 – целевой продукт, содержание которого в реакционной смеси составляет 75-80 %. Содержание в реакционной смеси ФС-101 – (5÷10) % , ФС-221 – (10÷20) %. Выделение ФС-161 осуществляется ректификацией, в результате которой ФС-101 – промежуточная, лёгкая фракция, а ФС-221 содержится в кубовом остатке. Кубовый остаток, содержащий ФС-221, представляет собой высококипящее соединение, которое в настоящее время не находит применения. Для осуществления синтеза инициатора ДАП-221 из фторангидрида ФС-221 проводилась ректификация кубового остатка с выделением ФС-221.

Из перечисленных фторангидридов впервые синтезированы соответствующие ПФДАП:



Также в работе описывается:



ДАП-Ц приводится в качестве стандартного, наиболее распространенного инициатора сополимеризации, производство которого в настоящее время в нашей стране отсутствует. Это объясняет повышенное внимание в работе к выбору оптимального инициатора и к изучению свойств, впервые полученных пероксидов ДАП-101, ДАП-161, ДАП-221.

Синтез данных инициаторов основан на реакции взаимодействия соответствующих фторангидридов перфторкарбоновых кислот с Na_2O_2 , образующемся при взаимодействии NaOH и пероксида водорода. Синтез ведется в среде апротонного растворителя при минус $10\text{ }^\circ\text{C}$. При повышении температуры скорость распада пероксидов сравнима со скоростью образования пероксидов, что приводит к низким выходам целевых продуктов. Применение растворителя обеспечивает большую однородность смеси, а также снижает гидролиз фторангидридов и образующихся пероксидов. Полученный пероксид промывается охлажденной водой от избытка пероксида натрия и хранится в виде раствора при температуре минус $(18 \pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$. Концентрация полученного пероксида в растворителе определяется йодометрическим титрованием в среде уксусной кислоты и хлороформа. Выход ДАП-Ц составляет 78 %. Синтезированные аналогичным методом ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221, как видно из табл. 1, имеют меньший выход, но для использования их в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141, получаемых количеств продукта достаточно. Выход ПФДАП при взаимодействии перфторалканоилфторидов с пероксидом водорода в щелочной среде в апротонном растворителе определяется конкуренцией двух реакций, приведенных на рисунке 3:

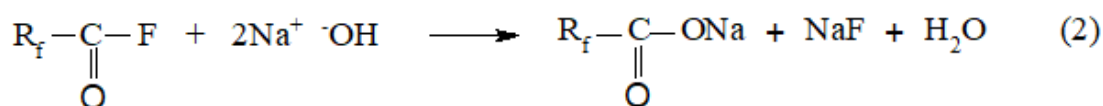
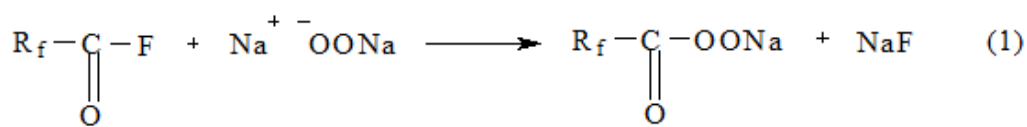


Рисунок 3 Конкурирующие реакции при взаимодействии перфторалканоилфторидов

Реакция (2) приводит к значительному снижению выхода пероксида за счет гидролиза фторангидрида перфторкарбоновой кислоты и образования натриевых солей соответствующих карбоновых кислот. Данные соли обладают высокой эмульгирующей способностью, что затрудняет выделение пероксида из реакционной смеси. Содержание натриевых солей перфторкарбоновой кислоты в реакционной массе может достигать 24 %. Эффективная очистка пероксидов от натриевых солей перфторкарбоновых кислот достигалась при промывке реакционной массы насыщенным раствором NaHCO_3 при минус $10\text{ }^\circ\text{C}$. Промывка проводилась при пониженной температуре во избежание преждевременного разложения пероксида. В этом случае содержание натриевых солей снижалось до 0,05 %.

Для исключения процесса гидролиза фторангидрида перфторкарбоновой кислоты проводились синтезы пероксидов с использованием сухого пероксида натрия, непосредственно перед синтезом растворяемого в насыщенном растворе хлорида натрия с температурой минус $7-8\text{ }^\circ\text{C}$.

При проведении реакции в гетерогенной среде большое влияние на интенсивность процесса оказывает влияние растворителя и температуры. В качестве растворителей

использовали: R-113 - 1,1,2-трифтортрихлорэтан, RC-316 – гексафтордихлорциклобутан, МД-46 – перфторметилдиэтиламин.

Проведение процессов сополимеризации мономера ФС-141 с ТФЭ и получение ПФДАП целесообразно проводить в одном и том же растворителе, поэтому процесс получения пероксидов изучали в МД-46 и RC316 – растворителях, близких по свойствам с применявшимся ранее R-113 и наиболее подходящих для процесса сополимеризации. Данные растворители являются озоносберегающими и доступными.

Таблица 1 - Выход ПФДАП в различных растворителях

Продукт	Растворитель	Концентрация ПФДАП, г/мл	Выход ДАП, %
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

Из таблцы 1 видно, что природа растворителя влияет на выход пероксидов. Влияние растворителя обусловлено различной растворимостью исходных компонентов (фторангидридов перфторкарбоновых кислот) в нем.

Таблица 2 - Зависимость выхода ПФДАП от температуры синтеза в растворителе RC-316 при эффективности перемешивания $Re = 47000$

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

При повышении температуры синтеза скорость разложения ПФДАП увеличивается, понижение температуры реакции ниже минус 10 °С приводит к значительному снижению скорости образования радикалов, поэтому при выборе температурных режимов реакции необходимо учитывать обе составляющие процесса (таблица 2).

1.1 Анализ и идентификация полученных 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 спектральные методы анализа, включая ИК-спектроскопию и ЯМР-спектроскопию.

К химическим методам анализа относится йодометрический анализ, основанный на окислении йодид-иона до свободного йода пероксидной группой и дальнейшем титровании выделившегося йода раствором тиосульфата натрия. На этой методике основано определение концентрации пероксидов в растворах в данной работе.

Все исследуемые образцы ПФДАП подтвердили положительную реакцию на наличие пероксидной группы. Количественное содержание пероксидов в реакционной массе определяли йодометрическим титрованием в среде уксусной кислоты и хлороформа. Для проведения аналитического контроля пероксидных групп в среде органического растворителя был разработан новый метод анализа с применением спиртового раствора йодида натрия, позволяющий проводить более точное количественное определение пероксидных групп в гомогенной среде.

Для определения структуры исследуемых ПФДАП применялся метод ЯМР на ядрах ^{19}F высокого разрешения. Спектры ЯМР ^{19}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 в течение 1 ч для повышения воспроизводимости результатов анализа. В качестве растворителя использовали гексафторбензол. Анализируемые образцы ПФДАП отдельно синтезировали в гексафторбензоле для получения более точного информативного спектра.

Первоначально проводился ЯМР анализ исходных фторангидридов ФС-101, ФС-161 и ФС-221. Для записи спектров использовали индивидуальные вещества.

При расшифровке полученных спектров соответствующих пар исследуемых веществ (ФС-101 и ДАП-101; ФС-161 и ДАП-161; ФС-221 и ДАП-221) изменились сигналы у двух атомов фтора. Наиболее близко расположенный к фторангидридной и пероксидной группам сигнал единичного фтора представляет из себя слабый мультиплет, что затрудняет определение его положения на спектре. Поэтому ориентировались на сигнал 2 в CF_3 группе (см. табл. 3). Остальные сигналы в перфторуглеродной цепочке у соответствующих пар исследуемых веществ оставались идентичны.

Данные таблицы 3 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 автореферате не приводятся.

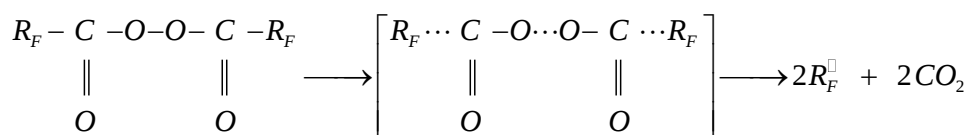
Таблица 3 - Результаты спектрального анализа ФС-161 и ДАП-161

Структура соединения	№	δF	Характер	$JF-F$, Гц
$ \begin{array}{c} \text{FO}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\underset{\text{CF}_3}{\underset{ }{\text{CF}}}-\text{CF}_2-\text{O}-\underset{\text{CF}_3}{\underset{ }{\text{CF}}}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{F} \end{array} \\ \text{9} \quad \text{8} \quad \text{7} \quad \text{6} \quad \text{4} \quad \text{3} \quad \text{2} \quad \text{1} \end{array} $	1	26,1	триплет	$^1F-^2F$ 13,0
	2	-81,3	дублет	$^2F-^1F$ 13,0
	3	-130,2	триплет	$^3F-^4F$ 20,4
	4	-80,6	мультиплет	$^4F-^5F$ 12,7; $^4F-^3F$ 20,5
	5	-82,3	дублет	$^5F-^4F$ 20,4
	6	-145,6	триплет	$^6F-^7F$ 20,4
	7	-92,0	мультиплет	$^7F-^9F$ 12,7; $^7F-^6F$ 20,5
	8	-115,9	триплет	$^8F-^9F$ 20,4
	9	42,0	триплет	$^9F-^7F$ 20,4
$ \left(\text{FO}_2\text{S}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\underset{\text{CF}_3}{\underset{ }{\text{CF}}}-\text{CF}_2-\text{O}-\underset{\text{CF}_3}{\underset{ }{\text{CF}}}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right)_{1/2} $	1	-130,2	триплет	$^1F-^3F$ 20,4
	2	-81,8	дублет	$^2F-^1F$ 13,0
	3	-80,6	мультиплет	$^3F-^4F$ 12,7; $^1F-^2F$ 20,5
	4	-82,3	дублет	$^4F-^3F$ 20,4
	5	-145,6	триплет	$^5F-^6F$ 20,4
	6	-92,0	мультиплет	$^6F-^8F$ 12,7; $^6F-^7F$ 20,5
	7	-115,9	триплет	$^7F-^8F$ 20,4
	8	42,0	триплет	$^8F-^6F$ 20,4

Сигнал 2 CF_3 группы у фторангидрида ФС-161 и пероксида ДАП-161 изменился, что доказывает получение вещества, отличного от исходного фторангидрида. Значения сигналов CF_3 , CF_2 и CF групп в спектрах ЯМР ^{19}F подтверждают соответствие продуктов структурным формулам, характерным для ФС-161 и ДАП-161.

2. Изучение свойств ПФДАП

Влияние предложенных озоносберегающих растворителей на инициатор сополимеризации исследовалось в процессе термического разложения ПФДАП. При термическом разложении пероксидов происходит выделение двуокиси углерода и рекомбинация перфторированных радикалов по схеме:



Термическое разложение перфторпероксидов в среде рассматриваемых растворителей проводилось в атмосфере аргона в герметичной ампуле из нержавеющей стали, помещенной в ультратермостат. Температуру поддерживали с точностью до $0,1^\circ\text{C}$. Через равные промежутки времени (для 30°C – 0,5 ч; для 40, 50°C – 1 ч) отбирали пробу и определяли остаточную концентрацию пероксида йодометрическим титрованием в атмосфере аргона. На основании

полученных данных построены графики изменения концентрации каждого пероксида от времени разложения. На основании полученных данных графически определен период полураспада пероксидов. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Период полураспада ПФДАП при температурах 30, 40 и 50 °С в различных растворителях

ПФДАП	Растворитель	Период полураспада при температуре, ч:		
		30 °С	40 °С	50 °С
ДАП-Ц	R - 113	49	13,8	3,8
	RC - 316	44	11,7	3,1
	МД - 46	41	10,3	2,5
ДАП-101	R - 113	11,3	4,6	1,9
	RC - 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	5,0	2,5
	RC - 316	11,9	5,1	2,2
	МД - 46	11,8	2,6	1,9

Учитывая периоды полураспада, можно установить некоторые кинетические и термодинамические характеристики термического разложения ПФДАП.

Изучение кинетики термораспада в растворителях R-113, RC-316 и МД-46 показало, что процесс хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка. Зависимость константы скорости распада ПФДАП от температуры представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Кинетические и термодинамические параметры термического разложения ПФДАП в растворителях R-113, RC-316, МД-46

Растворитель	ПФДАП	$k \cdot 10^5, c^{-1}$			$E_A,$ кДж/моль
		30 °С	40 °С	50 °С	
R-113	ДАП-Ц	0,7	1,7	4,3	70±7
	ДАП-101	0,8	1,8	4,7	95±10
	ДАП-161	0,9	2,3	5,5	100±10
	ДАП-221	1,7	4,0	7,1	112±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	101±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

Полученные значения констант скорости и энергии активации (таблица 5) соответствуют параметрам термического разложения для диацильных пероксидов.

Данные табл. 6 показывают, что значения констант скорости разложения новых ПФДАП в сравнении с ДАП-Ц имеют большие величины. Это является преимуществом вновь

синтезированных пероксидов, так как за равные промежутки времени они распадаются на большее количество радикалов, что позволяет уменьшить количество инициатора при проведении стадии сополимеризации. Таким образом, любой из впервые синтезированных ПФДАП потенциально пригоден для участия в процессе радикальной сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 в качестве инициатора.

Большой интерес для исследования представлял состав продуктов термического разложения ПФДАП – важный источник получения информации о механизме процесса. В работе исследован состав продуктов термического разложения ПФДАП в растворителе РС-316 для получения сведений о структуре радикалов инициатора и их реакционной способности по отношению к растворителю. Идентификацию продуктов разложения проводили методом ИК-спектроскопии. В качестве основных компонентов в продуктах термического разложения ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221 в растворителе РС-316 в среде инертного газа (азота) были обнаружены: бис-1-трифторметил-4-сульфонилфторид-2-оксаперфторбутан, бис-(1,4-ди(трифторметил)-7-сульфонилфторид-2,5-диоксаперфторгептан и бис-(1,4,7-три(трифторметил)-10-сульфонилфторид-2,5,8 триоксаперфтордекан, выделенные из реакционной массы ректификацией (таблица 6).

Таблица 6 - Результаты спектрального анализа продуктов разложения ПФДАП

Структура продуктов	Полоса поглощения ν , см^{-1}
$[\text{FO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]_2$	SO_2F -1467,
$[\text{FO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]_2$	CF , CF_2 , CF_3 – (1050-1350)
$[\text{FO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)]_2$	

Первичным актом распада ПФДАП во всех растворителях является разрыв О-О связи и далее декаброксирование перфторированных ацилоксирадикалов (рисунок 4):

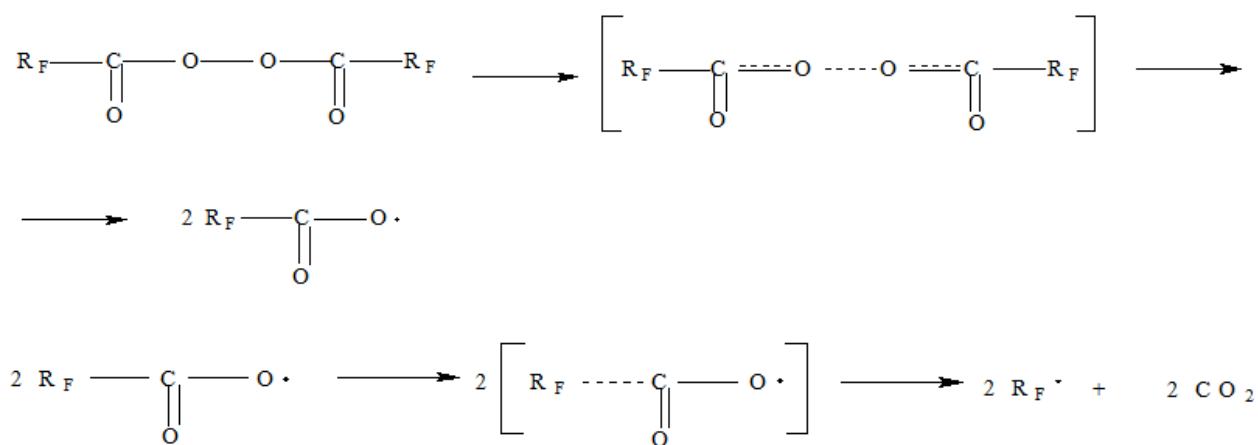


Рисунок 4 Схема термического разложения ПФДАП

Поэтому основными радикалами, участвующими в процессе инициирования и обрыва цепей ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221 являются: 1-трифторметил-4-сульфонилфторид-2-оксаперфторбутил, 1,4-ди(трифторметил)-7-сульфонилфторид-2,5-диоксаперфторгептил и 1,4,7-три(трифторметил)-10-сульфонилфторид-2,5,8-триоксаперфтордеканил соответственно. Продукты взаимодействия всех исследуемых ПФДАП с растворителями R-113, РС-316 и МД-46 не выявлены ни для одного пероксида.

2.1 Исследование иницирующей способности ПФДАП

Доля активных радикалов, непосредственно участвующих в иницировании полимеризации показывает, что часть инициатора расходуется неэффективно. Основной причиной неполного участия инициаторов в процессе являются побочные реакции радикалов (реакции внутриклеточной рекомбинации). Учитывая эти реакции, можно говорить об эффективности иницирования f , которая характеризует долю радикалов, принимающих непосредственное участие в иницировании полимеризации.

Существуют различные методы оценки эффективности иницирования f (доли активных радикалов). Наиболее доступным является метод, основанный на использовании зависимости скорости рекомбинации радикалов v_u от эффективности иницирования.

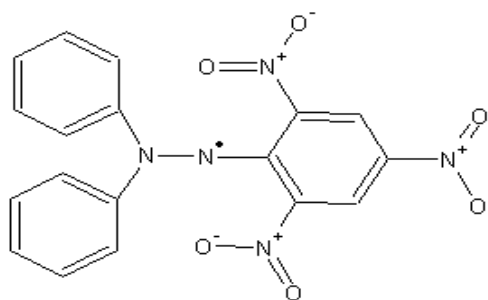
$$v_u = 2 k_{рас} f [I],$$

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

f – эффективность иницирования;

$[I]$ – концентрация инициатора, г/мл.

Скорость иницирования (рекомбинации) 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 α, α' -дифенил- β -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, используя метод Мангельдорфа.

Скорость изменения концентрации стабильного радикала ДФПГ исследовали на установке для термического разложения ПФДАП. Концентрацию ДФПГ определяли на

фотоэлектрокалориметре ФЭК-56 по изменению оптической плотности в пробах, отобранных через определенный промежуток времени. Графически изменение концентрации ДФПГ при термическом разложении ПФДАП в растворителе R-113 при различных температурах представлены на рис. 1, 2 и 3.

Исследования изменения концентрации ДФПГ проводились также и в растворителях RC-316 и МД-46. Полученные графические зависимости для RC-316 и МД-46 идентичны представленным на рисунках 5, 6 и 7.

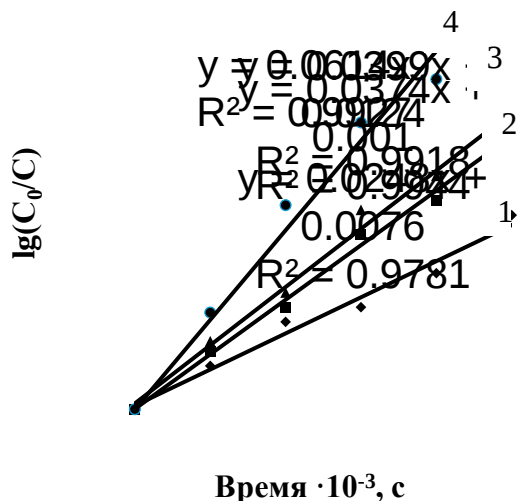


Рисунок 5 - Изменение концентрации ДФПГ при термическом разложении ПФДАП при 30 °C: 1 – ДАП-Ц; 2 – ДАП-101; 3 – ДАП-161; 4 – ДАП-221.

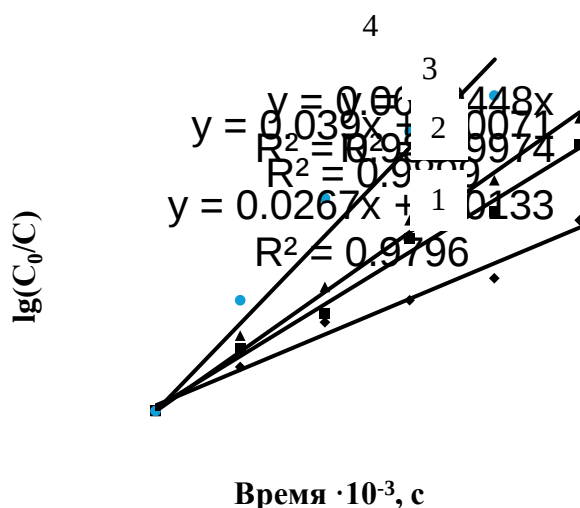


Рисунок 6 - Изменение концентрации ДФПГ при термическом разложении ПФДАП при 40 °C: 1 – ДАП-Ц; 2 – ДАП-101; 3 – ДАП-161; 4 – ДАП-221.

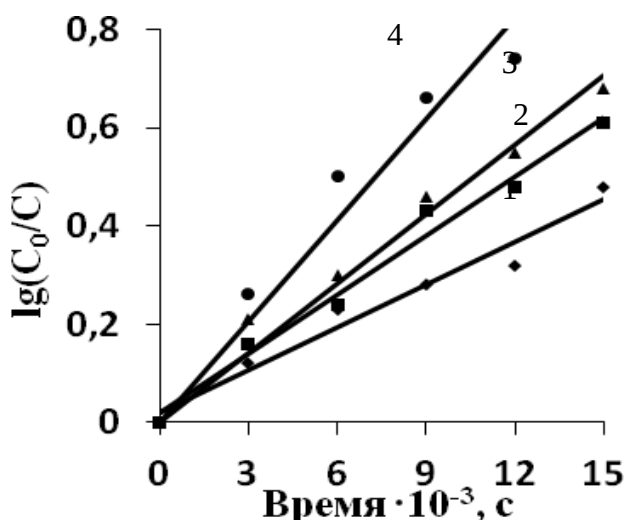


Рисунок 7 - Изменение концентрации ДФПГ при термическом разложении ПФДАП при 50 °C: 1 – ДАП-Ц; 2 – ДАП-101; 3 – ДАП-161; 4 – ДАП-221.

Как видно из рисунков 5, ПФДАП по реакции первого пор

ического разложения зависимости $\lg(C_0/C)$

от времени. На основании полученных данных об изменении концентрации ПФДАП и расхода ДФПГ рассчитана эффективность инициирования (f) при термическом разложении ПФДАП в растворителях R-113, RC-316 и МД-46. Данные по эффективности инициирования представлены в сводной таблице 7.

Таблица 7 - Эффективность инициирования ПФДАП в различных растворителях при заданной температуре

Растворитель	ПФДАП	f		
		30°C	40°C	50°C
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
RC-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 данных таблицы 7, 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 свойств, кинетики термического разложения и иницирующей способности представленных ПФДАП, показано, что в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 можно использовать любой из впервые полученных ПФДАП (ДАП-101, ДАП-161 или ДАП-221). Использовать предпочтительнее ДАП-101, т.к. он дает возможность получить сополимер ТФЭ и ФС-141 с концевыми группами, максимально приближенным к мономеру ФС-141.

3. Выбор растворителя для синтеза ПФДАП и сополимеризации ТФЭ и ФС-141

Рассматриваемые ПФДАП имеют близкие значения периодов полураспада при использовании разных растворителей (табл. 5). Основным растворителем для сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 был R-113. Так как этот хладон признан озоноопасным, в работе уделено большое внимание подбору нового озонобезопасного растворителя. Для исследований были выбраны:

МД-46 ($T_{\text{кип}} = 46^\circ\text{C}$) – перфторметилдиэтиламин

RC316 ($T_{\text{кип}} = 54\text{ }^{\circ}\text{C}$) – гексафтордихлорциклобутан

Оба эти растворителя удовлетворяют требованиям к растворителю для реакции сополимеризации, доступны и экологически безопасны.

Была изучена растворимость ТФЭ в растворителях в рабочем интервале температур (рисунок 8). Знание величины растворимости ТФЭ необходимо для определения концентрации его в жидкой фазе и вычисления эквивалентной массы получаемого сополимера.

Растворимость оценивали по величине константы Генри:

$$K_H = \frac{C_{\text{ж}}}{C_{\text{газ}}}, \quad \text{где} \quad C_{\text{ж}} - \text{концентрация ТФЭ в жидкой фазе (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{),}$$

$$C_{\text{газ}} = \frac{P}{RT} - \quad C_{\text{газ}} - \text{концентрация ТФЭ в газовой фазе (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{),}$$

где P – давление ТФЭ (МПа);

R – универсальная газовая постоянная ($\text{л} \cdot \text{МПа} / ^{\circ}\text{K} \cdot \text{моль}$)

T – температура, $^{\circ}\text{K}$.

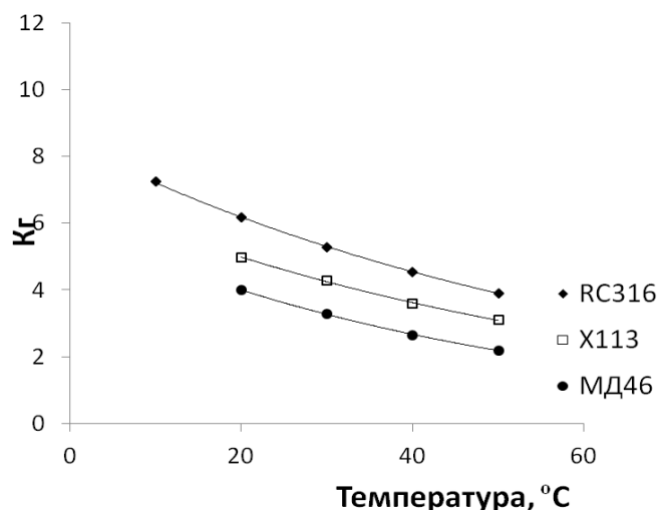


Рисунок 8 - Растворимость ТФЭ в RC-316, МД-46 и R-113.

K_H – константа Генри, T – температура ($^{\circ}\text{C}$)

Из рисунка 8 видно, что ТФЭ лучше всего растворим в RC-316. Учитывая, что периоды полураспада ДАП-101 в R-113 и RC-316 имеют схожие значения (таблица 4), рассматриваем RC-316 в качестве основного заменителя ранее применявшегося R-113.

4. Свойства ПФДАП, как инициаторов сополимеризации

Лабораторная установка получения сополимера ТФЭ и мономера ФС-141 представлена на рисунке 9.

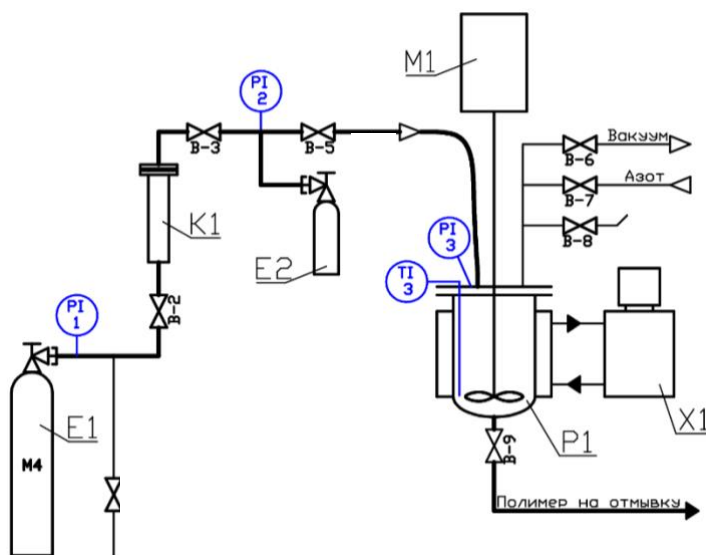


Рисунок 9 - Схема лабораторной установки для изучения процесса сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141.

В реактор P1 через загрузочный люк в крышке загружается растворитель, мономер ФС-141 и раствор инициатора. После загрузки реактор охлаждается до минус 10 °С, вакуумируется и заполняется инертным газом, излишки которого стравливаются до атмосферного давления, чтобы не допускать попадания в реактор кислорода воздуха. Данная последовательность операций проводится трижды. Вакуумированный реактор нагревается до заданной температуры (30, 40 или 50°С), при включенной мешалке в него подается ТФЭ из промежуточной буферной емкости E2, предварительно заполненной необходимым количеством тетрафторэтилена из баллона E1. Дальнейшее поддержание рабочего давления в реакторе осуществляется из буфера E2. Постоянство температуры реакционной массы поддерживается температурой теплоносителя термостата X1. После подачи в реактор заданного количества ТФЭ процесс сополимеризации останавливается.

После остановки процесса сополимеризации реактор охлаждается до комнатной температуры, непрореагировавший ТФЭ стравливается через вентиль B8 и реакционная масса выгружается через B9 в емкость, вдвое большую по объему, чем реактор P1 для промывки.

Полученная реакционная масса промывается хлороформом от непрореагировавшего ФС-141 и от продуктов разложения ПФДАП до тех пор, пока содержание мономера ФС-141 (хроматографически) в фильтрате не снизится до 0,05 % (7-9 раз).

Отработанные растворы хлороформа направляются на очистку ректификацией. После промывки хлороформом полимер принимает вид легко фильтруемого порошка.

Полученный порошок направляется на сушку. Сушка сополимера Ф-4СФ ведется при постоянной температуре 60°С в вакууме 0,001 мПа в сушильном шкафу до постоянного веса сополимера.

Синтезированные ПФДАП применены в качестве инициаторов сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141. В результате процесса сополимеризации с каждым из впервые синтезированных ПФДАП был получен сополимер Ф-4СФ с разной эквивалентной массой. Эквивалентная масса (ЭМ) – молекулярная масса фрагмента сополимера, приходящаяся на одну сульфогруппу, является основной характеристикой, определяющей состав сополимера. 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 фторопласт Ф-4СФ для ИОМ топливных элементов, т.е. с ЭМ в пределах 950-1050 г/моль. Данные таблицы 8 показывают, что сополимер Ф-4СФ, полученный в среде растворителей R-113, RC-316 и МД-46 при $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=0,45\text{ МПа}$, имеет ЭМ в интересующих пределах при использовании всех исследуемых ПФДАП.

Таблица 8 - Эквивалентная масса сополимера Ф-4СФ, полученного в разных растворителях при использовании разных ПФДАП в качестве инициаторов ($T=40^{\circ}\text{C}$, $P=0,45\text{ МПа}$)

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 сополимера определяется ИК-спектроскопией, элементным анализом, 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 10):

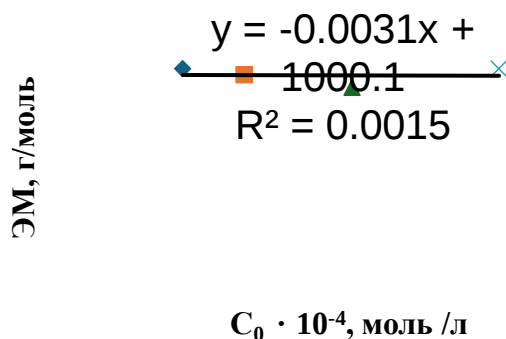


Рисунок 10 - Зависимость ЭМ (г/моль) сополимера Ф-4СФ от начальной концентрации инициатора ДАП-101 (C_0 , моль·л⁻¹) в процессе синтеза сополимера в растворителе R-113 при $T=40\pm0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=0,45\text{ МПа}$, соотношение ФС-141/тетрафторэтилен=1,2/1,04 (мольное).

Учитывая данные рисунка 10, очевидно, 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 изучено 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⁻¹ скорость сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 растет (рисунок 11):

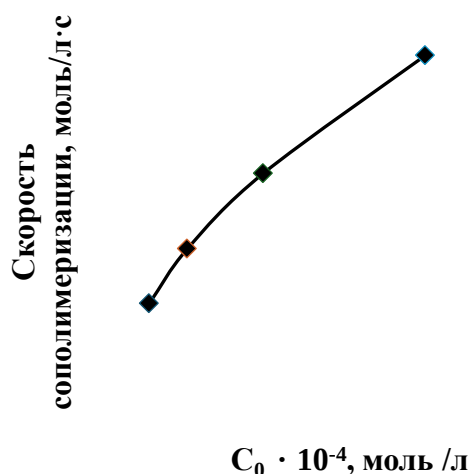


Рисунок 11 - Зависимость скорости сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 (моль/л·с) от начальной концентрации инициатора ДАП-101 (C_0 , моль·л⁻¹). Начальная концентрация ФС-141=1,2 моль·л⁻¹; концентрация ТФЭ – 1,04 моль·л⁻¹; $T=40 \pm 0,5$ °C; $P=0,45$ МПа.

Чтобы рассчитать порядок реакции сополимеризации по инициатору, а также наблюдать линейный рост скорости сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 с ростом начальной концентрации инициатора, данные на рисунке 11 необходимо перевести в логарифмические координаты:

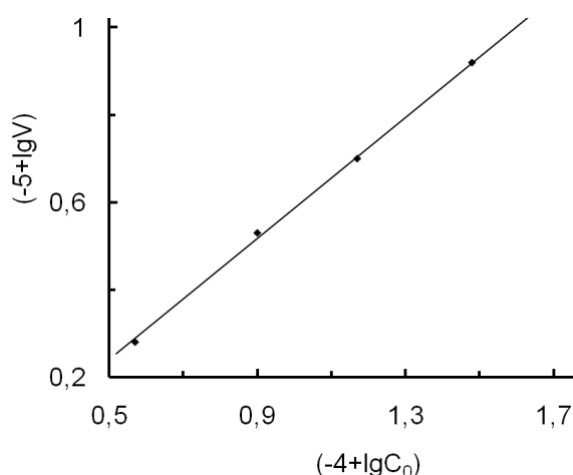


Рисунок 12 - Зависимость скорости сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141 (моль/л·с) от начальной концентрации инициатора ДАП-101 (C_0 , моль·л⁻¹) в логарифмических координатах. Начальная концентрация ФС-141=1,2 моль·л⁻¹; концентрация ТФЭ – 1,04 моль·л⁻¹; $T=40 \pm 0,5$ °C; $P=0,45$ МПа.

Расчет порядка реакции проведен методом Вант-Гоффа 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⁻¹) для точек прямой на рисунке 12;

V_1 , V_2 – скорость сополимеризации (моль·(л·с)⁻¹) для точек прямой на рисунка 12.

Порядок реакции равен $n = 0,7 \pm 0,1$.

Таким образом, при 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;
- снижение молекулярной массы образующегося сополимера.

Чтобы определить зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси, вернемся к определению растворимости ТФЭ и мономера ФС-141 в растворителе РС-316 в рабочем интервале температур. На рисунках 13 и 14 приведена растворимость ТФЭ в мономере ФС-141 и растворителе РС-316 в рабочем интервале температур:

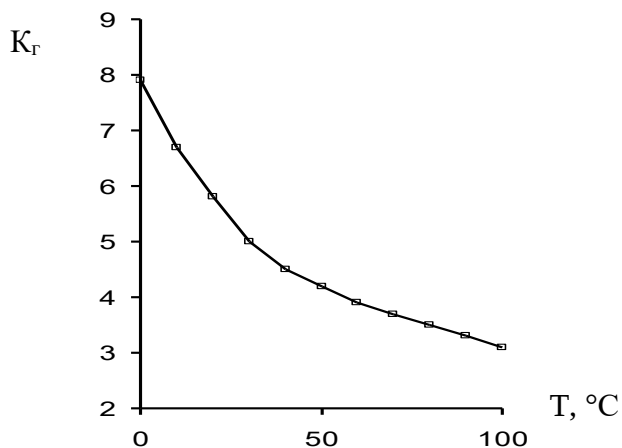


Рисунок 13 - Растворимость ТФЭ в ФС-141

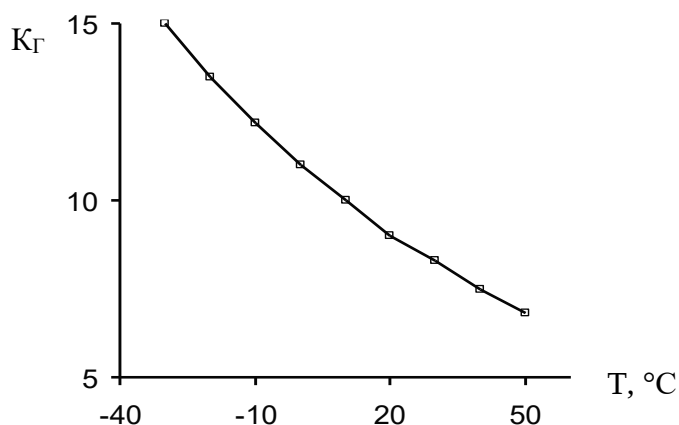


Рисунок 14 - Растворимость ТФЭ в РС-316

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

$$C_{жс} = K_G^I \cdot C_{газ} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)},$$

где $C_{газ}$ – концентрация ТФЭ в газовой фазе (моль·л⁻¹),

K_G^I – константа Генри для смеси мономер ФС-141 и РС-316:

$$\ln K_G^I = x_1 \cdot \ln K_{G1} + x_2 \cdot \ln K_{G2},$$

где x_1 и x_2 – мольные доли мономера ФС-141 и РС-316 в реакционной смеси, определялись хроматографически, K_{G1} и K_{G2} константы Генри для мономера ФС-141 и РС-316 при рабочей температуре, определялись по рисункам 9 и 10.

Затем была изучена зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси (рисунок 15). Методом Фейнмана-Росса на основе данных рис.3.30 рассчитаны константы сополимеризации ТФЭ и мономера ФС-141:

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

а также параметры Алфрея-Прайса для мономера ФС-141: $Q_{ФС-141}=0,02$, $\bar{\ell}_{ФС-141}=2,23$.

Параметры Алфрея-Прайса для ТФЭ известны: $Q_{ТФЭ}=0,049$, $\bar{\ell}_{ТФЭ}=1,22$.

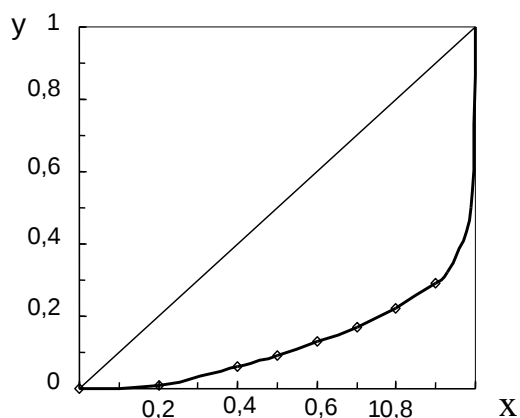


Рисунок 15 - Зависимость состава сополимера Ф-4СФ от состава мономерной смеси. Соотношение X-113:ФС-141=2:1 (мас.), T=35°C. Концентрация инициатора $6,7 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. y, x – содержание ФС-141 в сополимере и мономерной смеси соответственно (мол. доля)

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 16. 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.

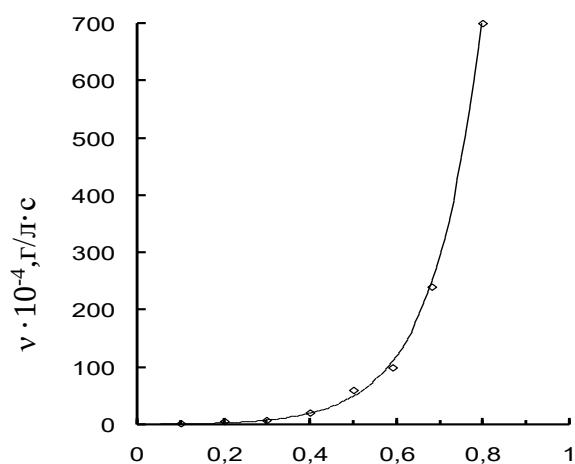


Рисунок 16 - Зависимость скорости v ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) сополимеризации ТФЭ с мономером ФС-141 от состава мономерной смеси.

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

Соотношение X-113:ФС-141=2:1 (мас.).

Соотношение ТФЭ:ФС-141=1:1 (мольн.).

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

X

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.

На основании полученных экспериментальных данных создана опытная лабораторная установка для наработки ПФДАП, которая позволяет получать 0,5 л 10-12 %-го раствора инициатора в час. Это в свою очередь обеспечивает получение в реакторе объемом 5 л 3-5 кг сополимера Ф-4СФ, со значением эквивалентной массы, подходящей для производства ИОМ топливных элементов.

5. Получение и свойства ИОМ на основе исследуемых ПФДАП

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 сульфокислотной (сульфощелочной) форме. Мембраны, полученные экструзионным методом, обладают более высокими механическими характеристиками, по сравнению с поливными, однако уступают по проводимости.

Для получения мембран методом полива была сконструирована специальная установка с регулируемой толщиной мембраны и размерами 500х300 мм. Установка позволяет формировать достаточно большие по площади и тонкие поливные мембраны с регулированием скорости испарения растворителя с последующим отжигом полученных мембран для закрепления высоких 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 %-ые растворы сополимеров в диметилформамиде (ДМФА), подвергнутые гидролизу в 5 % -ом растворе гидроксида натрия при температуре 90 °С в течение 2 ч. Быстрое испарение растворителя (при $T > 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к короблению образцов, а концентрация раствора сополимера $> 2\%$ - к короблению и большой разнотолщинности формирующихся мембран. Оптимальным режимом формирования мембран толщиной 50 мкм является скорость испарения ДМФА в интервале 30-40 масс.%/ч при температуре подложки 70-75 °С. Для закрепления механических свойств полученных мембран производят их отжиг при температурах 170-200 °С в течение 1-2 ч. После получения поливной мембраны в SO_3Na -форме по стандартной процедуре её переводят в сульфокислотную SO_3H -форму протонпроводящей мембраны.

Электрохимические характеристики полученных ионообменных мембран приведены в таблице 9. Все полученные ИОМ обладают довольно высокой протонной проводимостью, соответствующей составу сополимера.

Таблица 9 - Основные характеристики ионообменных мембран, полученные из сополимера Ф-4СФ с ЭМ 1000 г/моль·экв, с использованием новых инициаторов полимеризации ДАП-101, ДАП-161 и ДАП-221 в растворе RC316

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

Из таблицы 9 видно, что мембраны, полученные с участием новых инициаторов, по большинству параметров не уступают импортным аналогам. Испытания образцов проводились во ФГУП «Центральном научно-исследовательском институте судовой электротехники и технологии». 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 зависят 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).

Таким образом, мембраны, полученные с использованием новых ПФДАП, имеют характеристики, позволяющие применять их в производстве топливных элементов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВООДЫ

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, T=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 озоноберегающие 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 °С, P=0,45 МПа, что позволяет использование сополимера 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 См·см⁻¹ при 80 °С, 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 публикаций по теме диссертации:

Статьи в научных журналах и сборниках статей:

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. Перфторированные полимеры для ионообменных мембран / О. С. Базанова, А. С. Одинокоев, Л. Ф. Соколов, Д. Д. Молдавский, Н. Н. Зацепина, С. Г. Семенов // Сборник научных трудов. Юбилейный выпуск. ФГУП «РНЦ «Прикладная химия». - 2009. – с. 109-112.
3. Базанова, О. С. Стадия иницирования 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.
4. Базанова, О. С. Синтез перфтордиацилпероксидов 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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 СПбГТИ (ТУ). - 2019. - № 48(74). - с. 84-90.
8. 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.
9. Базанова, О.С. Применение перфторсульфонилпероксидов в производстве сульфосодержащего фторсополимера для ионообменных мембран топливных элементов / О.С. Базанова, А.С. Одинокоев, В.Г. Барабанов, Н.В. Пеганова // Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах СПб НЦ РАН, - 2019. - Вып. 3. – с. 112-118.
10. Базанова, О.С. Технология производства редкосшитого полимера акриловой кислоты / О.С. Базанова, В.Г. Барабанов, Е.В. Ирисова, Е.В. Козлова, Е.В. Литвиненко, П.В. Митин, А.С. Одинокоев, Д.В. Шумилов // Химическая промышленность, - 2021. – Т. 98. № 3. – с. 118-121.
11. 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.

Материалы научных конференций:

1. Базанова, О.С. Синтез перфтордиацилпероксидов, кинетика их термического разложения и применение в качестве инициаторов сополимеризации фторолефинов / О. С. Базанова, А.С. Одинокоев // Химия фтора: материалы XI Всероссийской конференции к 110-летию академика Кнунянца, Москва: 26-30 июня 2016 г. / Фторные заметки. – 2016. - №4 (107). - с. 174.
2. Базанова, О. С. Синтез фторполимеров с функциональными группами для протонпроводящих мембран / О.С. Базанова, А.С. Одинокоев // Химия фтора: материалы XI

Всероссийской конференции к 110-летию академика Кнунянца, Москва: 26-30 июня 2016 г. / Фторные заметки. - № 4 (107). - с. 177.

3. Базанова, О.С. Фторсодержащие поверхностно-активные соединения на основе перфторполиоксакарбоновых и сульфокислот / О.С. Базанова, В.Г. Барабанов, Б.Н. Максимов, Е.В. Ирисова, А.С. Одинокоев // Химия фтора: материалы XI Всероссийской конференции к 110-летию академика Кнунянца, Москва: 26-30 июня 2016 г. / Фторные заметки. - № 4 (107). - с. 178.

4. Базанова, О. С. Особенности инициирования процесса сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен) сульфонилфторидом / О.С. Базанова, В.Д. Митичук, А.С. Одинокоев. Материалы открытого конкурса-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров, Москва: 20-23 ноября 2017 г. / ИНЕОС РАН, 2017. - с.173-174.

Патенты:

1. 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 «РНЦ «Прикладная химия» (СПб). - 2009126836/04 ; заявл. 13.07.2009; опубл. 20.02.2011.

2. 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.