

Коновалова Инна Борисовна

Кинетические и термодинамические особенности полимеризации
перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях

02.00.04, 02.00.06

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002 222 02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

30 ноября 2016 года

Дата приема к защите

6 декабря 2016 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК vak3.ed.gov.ru

12 декабря 2016 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО**

на правах рукописи

И.Конов

КОНОВАЛОВА ИННА БОРИСОВНА

**Кинетические и термодинамические особенности полимеризации
перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

Кандидата химических наук

Москва-2016

Работа выполнена в лаборатории химии стероидных соединений (№22) Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
в.н.с. лаборатории № 22 ИОХ РАН
Жаров Алексей Алексеевич

Официальные оппоненты:

Прут Эдуард Вениаминович,
доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией физических и
химических процессов в полимерных
системах ФГБУН
Института химической физики им. Н.Н.
Семенова РАН, г. Москва

Кирюхин Дмитрий Павлович,
доктор химических наук,
заведующий лабораторией криохимии и
радиационной химии ФГБУН
Института проблем химической физики
РАН, г. Черноголовка

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Казанский (Приволжский)
федеральный университет» Министерства
образования и науки Российской
Федерации.

Защита диссертации состоится « 14 » февраля 2017 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 022.002.02 при ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru/>
Автореферат разослан « » декабря 2016 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.222.02, д.х.н.



Елисеев О. Л.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Влияние высокого давления на скорость химической реакции может дать важную информацию о механизме реакции, а также о физических свойствах переходного состояния. Целый ряд соединений можно получить лишь в условиях высокого давления. К таким соединениям относятся и ряд перфторированных полимеров и сополимеров, которые можно синтезировать только с применением методов высоких давлений. В настоящее время в мире существует большое количество фторопластов, которые благодаря своим уникальным свойствам, являются незаменимыми при создании аэрокосмической, сверхзвуковой, ракетной техники, а также в атомной промышленности, радиоэлектронике и т.д.

Триумфальное развитие исследований синтеза полимеров тетрафтоэтилена и его сополимеров с гексафторпропленом и перфторалкилвиниловыми эфирами получило свое продолжение в изысканиях, связанных с появлением перфторированных аморфных полимеров, обладающих такими важными свойствами, как прозрачность в диапазоне от ультрафиолета до ближнего ИК и способность растворяться в перфторированных растворителях, образуя растворы, которые могут создавать лаковые поверхности. Широкое применение аморфных перфторполимеров тормозится высокой стоимостью этих материалов, обусловленной прежде всего стоимостью мономеров. Такими мономерами являются производные перфтордиоксалана, выпускаемые некоторыми фирмами, например, фирмой ДЮПОН.

Среди большого числа фторсодержащих и, в особенности, полностью фторированных мономеров есть целая группа мономеров, которые не вступают в реакции полимеризации или образуют полимеры с трудом. К таким мономерам прежде всего относятся перфторированные пропилен, бутен, бутадиен, виниловые эфиры, и др.

Применение высоких давлений (1000-2500МПа) позволяет радикально изменять реакционную способность смесей мономеров, увеличивая скорость реакций полимеризации в десятки и даже сотни раз. В 60-70 г.г. был выполнен ряд работ, которые показали перспективность использования ВД для получения новых фторсодержащих полимеров. Инициирование полимерного процесса осуществлялось действием проникающего излучения или вещественным инициированием. Наиболее полно изучение закономерностей полимеризации фтормономеров было выполнено на примере радиационной полимеризации гексафторпропилена ГФП при давлениях 400-1500МПа и температурах 100-230°C. В этой работе показано, что инициированная γ -излучением полимеризация ГФП приводит к полимеру ГФП, имеющему, в зависимости от условий эксперимента, ММ от 3000 до 5700000. Скорость полимеризации определялась, как частное от деления конечного выхода полимера на время химического процесса. Показано, что скорость реакции пропорциональна квадратному корню от дозы облучения. В работе делается допущение о радикальном

механизме реакции радиационной полимеризации ГФП, сделаны оценки энергии активации (9-10 ккал/моль) и объема активированного комплекса ($\Delta V_{\pm} = -9-11 \text{ см}^3/\text{моль}$). Таким образом, было показано, что проведение полимеризации пассивных перфторированных мономеров при высоком давлении дает возможность получения новых перфторированных фторопластов.

Исследования в этой области, по всей вероятности, из-за значительной сложности эксперимента не получили своего развития и в последующие годы, публикации, в которых изучались бы закономерности полимеризации фторированных мономеров при высоких давлениях, отсутствуют.

За период прошедший с 60-х годов до настоящего времени произошли важные изменения в технике ВД. Новые конструкционные стали, и конструктивные решения значительно расширили диапазон давлений, доступный для химических исследований. Кроме того стали доступными в технологически значимых количествах фторсодержащие мономеры, инициаторы, регуляторы цепи и растворители, которые были малодоступны.

Таким образом, в настоящий момент проведение исследовательских работ в этой области является актуальной задачей. В работе сообщается, что ПФПВЭ при давлениях 300-1200 МПа и температурах 130-230°C может полимеризоваться термически, т.е. без введения в реакционную смесь инициатора.

Диссертационная работа является продолжением изысканий в направлении синтеза полимеров из пассивных фторированных мономеров, а также изучения механизма радикальной полимеризации. В ней излагаются результаты изучения кинетических особенностей и механизма термической полимеризации перфторпропилвинилового эфира (ПФПВЭ) при высоких давлениях, описаны структура и свойства полученных полимеров.

Приведены примеры практического применения полимеров ПФПВЭ и его сополимеров с другими «пассивными» фторированными мономерами, а также перспективы возможного применения этого нового материала в электронике.

Выполненные исследования представляют интерес для исследователей в области кинетики, термодинамики и механизма органических реакций при высоких давлениях, и вообще весьма полезны для развития теоретических представлений о влиянии давления на реакции радикальной полимеризации и механизм термической полимеризации. Найденные в диссертации, выраженные количественно, эффекты высоких давлений актуальны, так как позволяют синтетикам и технологам оценивать перспективность применения методов высоких давлений для стимулирования химических процессов и, в частности, полимеризации при создании новых технологических процессов.

Цель работы: Получение новых перфторированных аморфных полимеров – материалов для мембранных технологий:

- 1) синтез полимера перфторпропилвинилового эфира
- 2) синтез сополимеров перфторпропилвинилового эфира и гексафторпропилена и сополимеров гексафторпропилена и тетрафторэтилена.

Для достижения данных целей нужно было решить несколько задач:

- 1) Исследовать влияние высокого давления, температуры и концентрации инициатора на кинетику и механизм радикальной полимеризации перфторпропилвинилового эфира.
- 2) Установить термодинамические параметры термической полимеризации перфторпропилвинилового эфира.
- 3) Исследовать строение и свойства полученных полимера и сополимеров.

Научная новизна. Впервые осуществлена термическая полимеризация перфторпропилвинилового эфира. Впервые установлены кинетические параметры реакции полимеризации перфторпропилвинилового эфира. Определены активационные объемы и реакционные объемы при разных температурах и найдены энергии активации термической полимеризации при разных давлениях. Определены энергии активации при разных давлениях и активационный объем полимеризации перфторпропилвинилового эфира в присутствии инициатора. Установлено, что порядок полимеризации по мономеру в присутствии инициатора равен 1, а порядок реакции по мономеру термической полимеризации равен 2. Установлено, что скорость полимеризации в присутствии инициатора прямо пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5. Получены доказательства того, что реакция термического иницирования ПФПВЭ протекает по бирадикальному механизму. Определены энергии активации вещественного и термического иницирования полимеризации перфторпропилвинилового эфира. Определены предельные температуры и энтальпии термической полимеризации ПФПВЭ при разных давлениях. Изучены свойства полимера ПФПВЭ. Установлено, что начало разложения полимера ПФПВЭ (по данным дериватографии) происходит, начиная с температуры 327 °С. Впервые осуществлено исследование строения полученного полимера методами ИК-, ЯМР- F^{19} -, рентгено- и оптической спектроскопии. Установлено, что полученный полимер, а также синтезированные сополимеры ГФП и ТФЭ могут использоваться в производстве мембран для газоразделения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Диссертационная работа является продолжением изысканий в области синтеза полимеров из пассивных фтормономеров а также изучения механизма термической полимеризации. Высокое давление позволяет проводить полимеризацию тех мономеров, которые при обычных условиях полимеризоваться не могут. Высокое давление оказывает влияние на скорость полимеризации, которую нужно знать для проведения полимеризации в промышленном масштабе. Исследование кинетических и термодинамических параметров радикальной полимеризации перфторпропилвинилового эфира позволяет подобрать наиболее приемлемые условия синтеза полимера перфторпропилвинилового

эфира. Применение высокого давления от 6 кбар до 12 кбар в области температур 130°C-190°C позволяет синтезировать полимер перфторпропилвинилового эфира термически, то есть без специальных инициаторов. Полученные в работе спектральные и кинетические данные позволяют подтвердить бирадикальный механизм инициирования термической полимеризации перфторпропилвинилового эфира. Важное значение имеет факт установления возможности применения полученного полимера перфторпропилвинилового эфира в производстве мембран для газоразделения.

Положения, выносимые на защиту:

При высоком давлении (от 3 кбар до 12 кбар) протекает радикальная полимеризация ПФПВЭ.

Установлены кинетические параметры полимеризации ПФПВЭ в присутствии инициатора (объем активации, энергии активации при разных давлениях, порядок реакции по мономеру, энергии активации вещественного инициирования при разных давлениях).

Установлены кинетические параметры термической полимеризации ПФПВЭ (объемы активации при разных температурах, энергии активации при разных давлениях, порядок реакции по мономеру, энергия активации термического инициирования).

Установлено, что полимер ПФПВЭ обладает высокой термостойкостью и может применяться в газоразделении.

При высоком давлении протекает сополимеризация ПФПВЭ и ГФП, а также сополимеризация ГФП и ТФЭ, показано, что полученные сополимеры могут применяться в газоразделении, в частности, для выделения гелия из природных газов.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов основывается на полученных экспериментальных данных, подтвержденных такими современными методами исследования, как ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, оптическая спектроскопия и рентгеноскопия. Выводы работы логично обоснованы.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы представлены на следующих научно-практических конференциях: Конференции-Конкурсе научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС РАН (Москва, 2015), VI Молодежной конференции ИОХ РАН, (Москва, 2014), дважды на XI Всероссийской конференции «Химия фтора» ИНЭОС РАН, (Москва, 2016), на XIII Всероссийской научной конференции с международным участием «МЕМБРАНЫ-2016», (Нижний Новгород).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в российских и международных рецензируемых журналах. По материалам конференций опубликованы тезисы 5 докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, основной части, состоящей из литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, выводов, списка использованной литературы.

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментов, обработке данных и проведении расчетов.

Работа выполнена в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского в Лаборатории химии стероидных соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Строение полимера ПФПВЭ, полученного радикальной полимеризацией при высоких давлениях.

Эфир (ПФПВЭ) – широко известный мономер, используемый в промышленном масштабе, в частности, при производстве фторсодержащих каучуков. Однако при попытках полимеризовать ПФПВЭ путем инициирования полимеризации с помощью радикальных инициаторов, в реакционной смеси обнаруживаются лишь димеры и продукты присоединения радикала инициатора к этому мономеру.

В области давлений 300 - 1200 МПа и температур от 50°C до 180°C ПФПВЭ полимеризуется как в присутствии радикального инициатора пероксида перфторп-толуиловой кислоты, так и термически, давая высокомолекулярный полимер с выходом свыше 80%. Характеристическая вязкость полимера может достигать 0,8 дл/г. Строение полученного полимера исследовали методами ИК-, ЯМР- F^{19} -, рентгено- и оптической спектроскопии. Результаты исследования приведены на рис. 1-8.

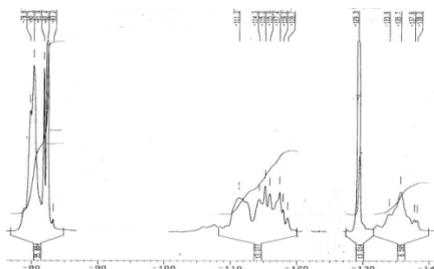
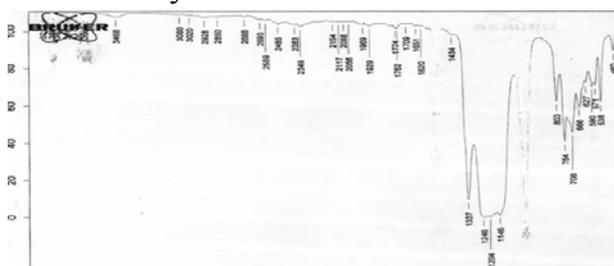


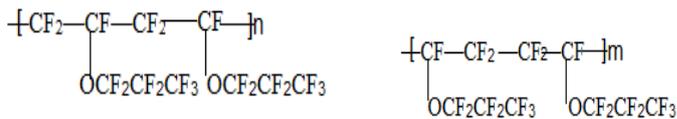
Рис. 1. ЯМР F^{19} – спектр полиПФПВЭ. Полимер получен при 8,8 кбар, 80 °С.

В спектре ЯМР F^{19} сигналы находятся в областях -82 м.д. (область CF_3 группы), -111— -116 м.д. (область CF_2 группы), -130 м.д. (область CF_2 группы), -82,5 м.д. (область OCF_2 группы), -136 м.д. (область CF группы). Сигналы в области -111— -112 м.д. свидетельствуют о присоединении радикала к мономеру по типу «голова к хвосту», а в области -113—116 м.д. – о присоединении радикала к мономеру по типу «голова к голове», «хвост к хвосту».



В ИК-спектре полученного полимера перфторпропилвинилового эфира (рис. 2) область 1100-1350 см⁻¹ соответствует поглощению валентных колебаний С—F в CF₃, CF₂, CF группах. В спектре отсутствуют полосы, характерные для других функциональных групп, например, таких как —CF=CF— и —CF=CF₂.

Рентгенограмма полимера ПФПВЭ, состоит из размытых пиков, что свидетельствует о рентгеноаморфном строении полимера. По данным ЯМРи ИК- спектров можно заключить, что 40-50% полимерной цепи состоит из звеньев, образованных голова к голове и голова к хвосту, и строение полимера можно описать формулами:



2. Кинетика и механизм радикальной полимеризации ПФПВЭ при высоких давлениях в присутствии пероксида перфторированной п-толуиловой кислоты.

В присутствии радикального инициатора пероксида перфтор п-толуиловой кислоты в области давлений от 2,64 до 10,56 кбар и температур от 323 до 360°К протекает радикальная полимеризация ПФПВЭ, невозможная при обычных условиях. Выход полимера может достигать 95%, а вязкость – 0,8 дл/г (табл. 1). **Таблица 1**

Опыт	Р, кбар	Т, К	t, час	I*10 ² , моль/л	Вых.,%	η, дл/г	W ₀ , %/мин	DP
1	10,56	323	68,48	0,12	40	0,37	0,0095	1808,8
2	10,56	338	19,87	0,12	79	0,78	0,0854	7019,3
3	10,56	358	3,05	0,12	31,7	0,305	1,021	1273,0
6	7,04	358	7,37	0,12	26,7	0,25	0,506	886,81
7	7,04	338	30	0,12	70	0,643	0,05	4940,6
9	4,4	353	22,8	0,12	57	0,411	0,1429	2189,7

Вид кинетических кривых зависит от условий опыта. При низких температурах и концентрациях инициатора вид кривых напоминает кривые 1 порядка. При повышении концентрации инициатора или температуры кривые принимают S-образную форму. Появление S-образной формы кривых можно объяснить гелевым эффектом. В качестве кинетического параметра для изучения кинетики и механизма, была выбрана начальная скорость полимеризации (W₀), которая находилась в точке нулевого времени по значению производной полинома 2-ой степени (например, рис 1 кривая1), (программа EXEL).

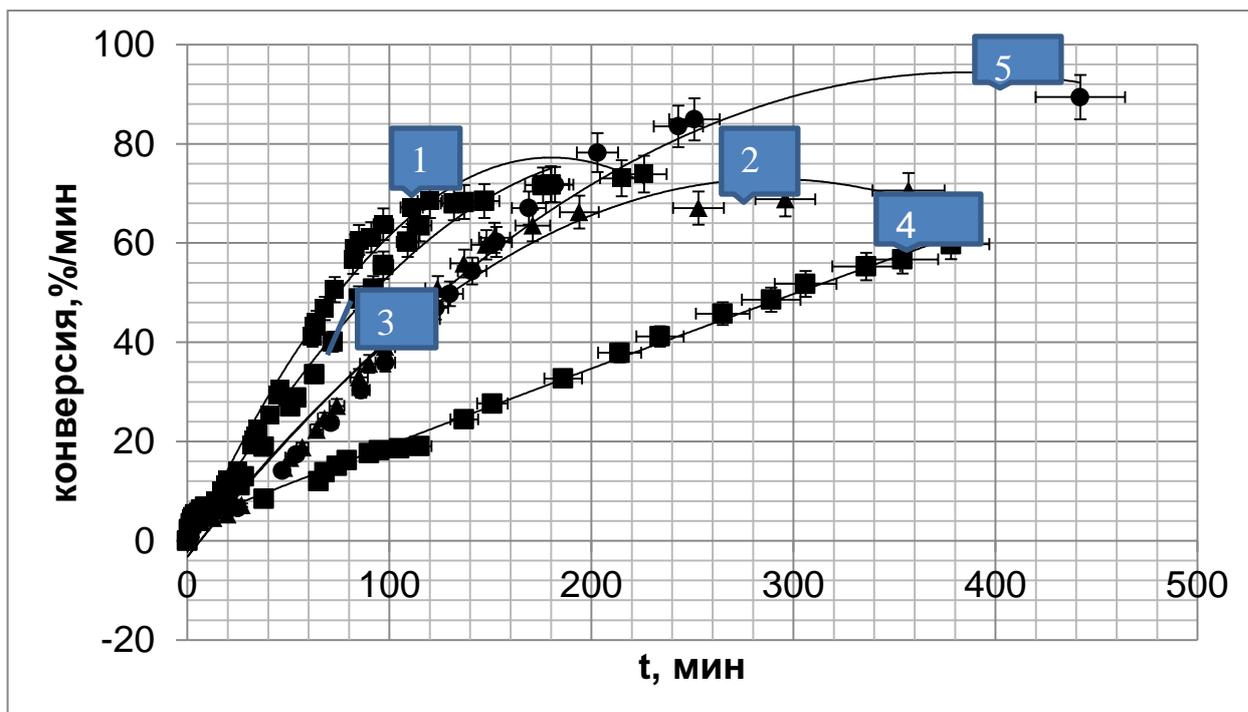


Рис. 3 Кинетические кривые полимеризации ПФПВЭ при разных температурах, давлениях и концентрациях инициатора. 1 - $P=8,8$ кбар, $T=353$ К, $I=0,35 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $Q = -0,0025t^2 + 0,8833t - 2,3118$, $W_0 = 0,8833$ %/мин, 2 - $P=9,68$ кбар, $T=353$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $W_0 = 0,5257$ %/мин, 3 - $P=8,8$ кбар, $T=353$ К, $I=0,287 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $W_0 = 0,7129$ %/мин, 4 - $P=10,56$ кбар, $T=343$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $W_0 = 0,1599$ %/мин, 5 - $P=7,04$ кбар, $T=358$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $W_0 = 0,506$ %/мин.

Зависимость начальной скорости W_0 от P показана на рис. 4. Видно, что с увеличением давления начальная скорость W_0 растет экспоненциально.

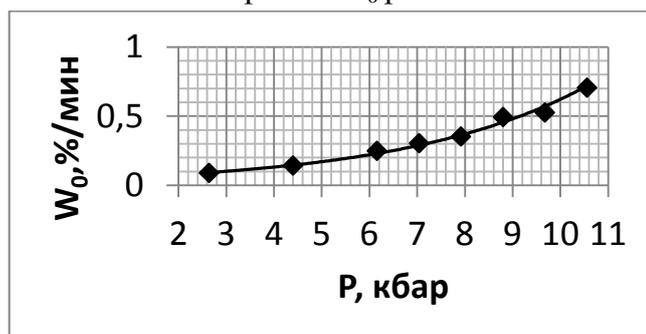


Рис. 4. Зависимость начальной скорости W_0 от P ($T=353$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

На рис. 5 показана зависимость начальной скорости W_0 от концентрации инициатора в степени 0,5.

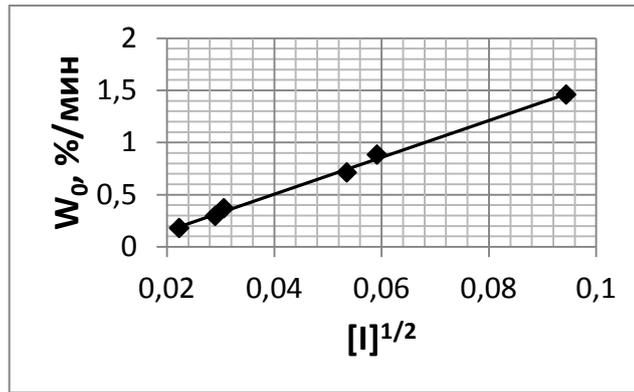


Рис. 5. Зависимость начальной скорости W_0 от $I^{1/2}$ ($P=8,8$ кбар, $T=353$ К).

Из рис. 5 видно, что W_0 зависит от корня квадратного из концентрации инициатора. (рис. 5). Порядок реакции по мономеру определяется уравнением:

$$\ln W_0 = \ln K + n \ln M_0$$

где M - концентрация мономера, K - константа скорости полимеризации, а n - порядок реакции по мономеру. Для нахождения порядка реакции по мономеру построена зависимость $\ln W_0$ от $\ln M$

Из данных рис.6 следует, что порядок реакции по мономеру равен единице.

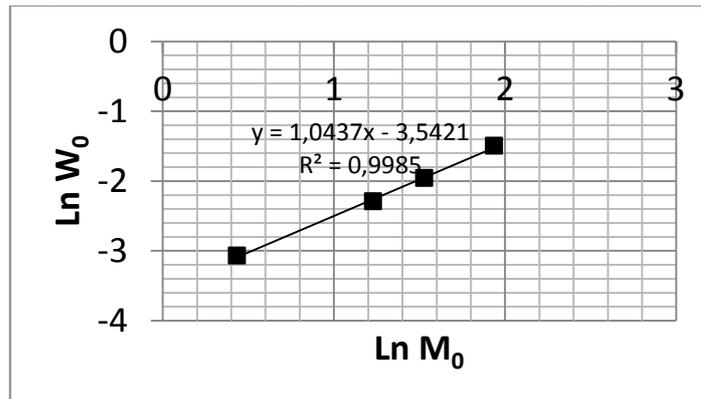


Рис. 6. Зависимость $\ln W_0$ от $\ln M_0$ ($P=8,8$ кбар, $T=353$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Влияние давления на начальную скорость полимеризации W_0 характеризуется уравнением:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial P} = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$$

где k - константа скорости реакции, P - давление, T - температура в К, R - газовая постоянная, ΔV^\ddagger - объем активации.

Так как ΔV^\ddagger - объем активации – зависит от P , то предпочтительнее для определения зависимости W_0 от P пользоваться уравнением:

$$\ln\left(\frac{K_p}{K_0}\right) = \frac{-\Delta V_0^\ddagger P}{RT(1 + \beta P)}$$

где $\beta=0,065$, K_p и K_0 - константы общей скорости полимеризации при высоком и нулевом (обычно при 1 атм) давлении.

На рис. 7 показана зависимость $\ln W_0$ от величины $P/1+0,065*P$ ($T=353K$, $I=0,12*10^{-2}$ моль/л)

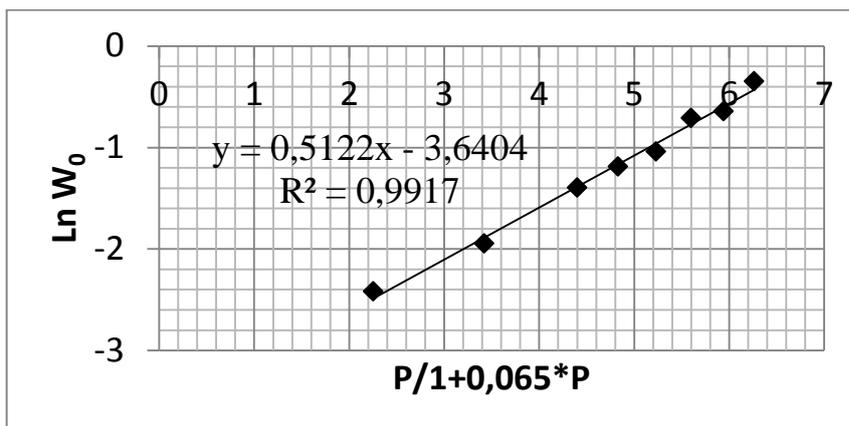


Рис. 7. Зависимость $\ln W_0$ от $P/1+P*0,065$ ($T=353K$, $I=0,12*10^{-2}$ моль/л)

Тангенс угла наклона полученной прямой (рис. 6) равен $-\Delta V_0^\ddagger/RT$, и активационный

объем: $\Delta V_0^\ddagger = -14,6 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Зависимости логарифма начальной скорости полимеризации ПФПВЭ от температуры при $P=10,56$ кбар и $P=7,04$ кбар представлены на рис. 8 в форме уравнения Аррениуса:

$$\ln W_0 = \ln A + \left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT} \right)$$

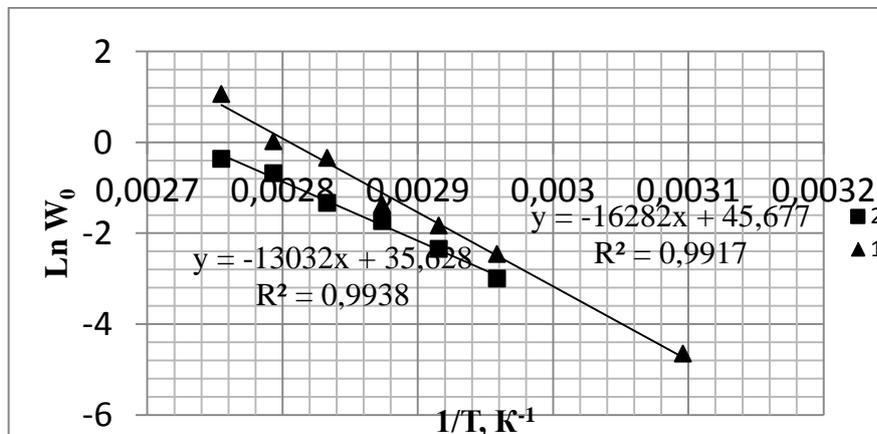


Рис. 8. Зависимость $\ln W_0$ от T . 1 - $P=10,56$ кбар, $I=0,12*10^{-2}$ моль/л, 2 - $P=7,04$ кбар, $I=0,12*10^{-2}$ моль/л

Из данных рис. 8 рассчитываем энергии активации и предэкспоненциальные множители.

Для $P=10,56$:

$E_{\text{акт}} = 135,4 \text{ кДж/моль}$ ($32,4 \text{ ккал/моль}$), $\ln A = 45,7$

$W_0 = 7*10^{19} \exp(-135400/RT) \text{ моль/л*с}$

Для $P=7,04$:

$E_{\text{акт}} = 108,3 \text{ кДж/моль}$ ($25,9 \text{ ккал/моль}$), $\ln A = 35,6$

$W_0 = 2,9*10^{15} \exp(-108300/RT) \text{ моль/л*с}$

Можно сделать вывод, что повышение P увеличивает энергию активации.

Чтобы оценить E_{act} вещественного иницирования, нужно вычислить константы скоростей вещественного иницирования, для этого используют следующую формулу:

$$k_i = \Pi / DP[I_0] t$$

где $\Pi = \alpha[M_0]$, α – выход полимера в долях, $[M_0]$ – начальная концентрация мономера, 7,5 моль/л, DP – степень полимеризации, $[I_0]$ – начальная концентрация инициатора, t – время (мин).

На рис. 9 показаны зависимости $\ln k_i$ от величины $1/T$, 1 – при $P=10,56$ кбар, 2 – при $P=7,04$ кбар.

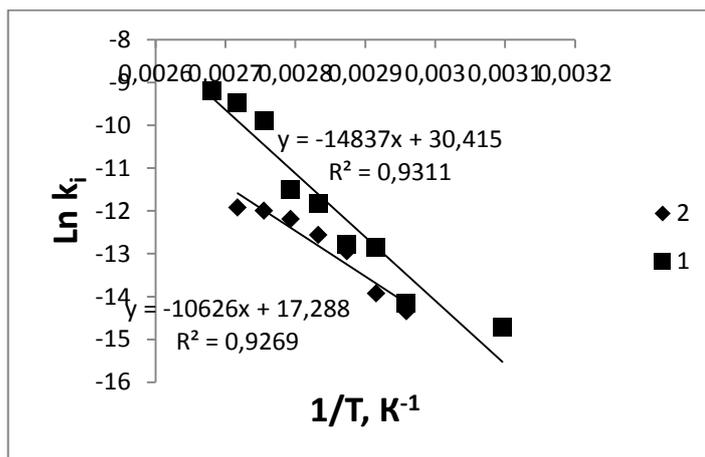


Рис. 9. Зависимость $\ln k_i$ от $1/T$. 1 - $P=10,56$ кбар, 2 - $P=7,04$ кбар.

Из рис. 9 можно вычислить E_{act} вещественного иницирования в первом (при $P=10,56$ кбар) и во втором (при $P=7,04$ кбар).

Для $P=10,56$:

$$E_i = 123,3 \text{ кДж/моль (29,5 ккал/моль)}.$$

Для $P=7,04$:

$$E_i = 88,3 \text{ кДж/моль (21,1 ккал/моль)}.$$

Можно сделать вывод, что повышение P увеличивает энергию активации вещественного иницирования.

3. Кинетика и механизм термической полимеризации ПФПВЭ при высоких давлениях.

Аморфный полимер ПФПВЭ впервые получен термической полимеризацией при от 5,28 до 10,56 кбар и температурах от 403 до 503 К. Выход полученного полимера может достигать 74%, а вязкость – 0,55 дЛ/г (табл. 2)

Таблица 2

Опыт	P, кбар	T, К	t, час	Вых.,%	η , дЛ/г	W_0 , %/мин	DP
1	8,8	413	20	46,1	0,5	0,0728	3127,2
2	5,28	423	45	25	0,11	0,0381	199,3
3	8,8	423	19,7	60	0,5	0,2542	3127,2
4	9,68	423	7,08	67,3	0,51	0,3701	3241,9
5	10,56	423	6,22	75	0,55	0,5073	3536,6

6	7,04	403	42,9	10	0,08	0,0256	111,7
7	7,04	413	32,05	22	0,12	0,0465	233,5

Вид кинетических кривых зависит от условий опыта. При повышении давления кривые принимают S-образную форму. При более низком давлении S-образной формы не наблюдается. Изменение формы кривых можно объяснить гель-эффектом.

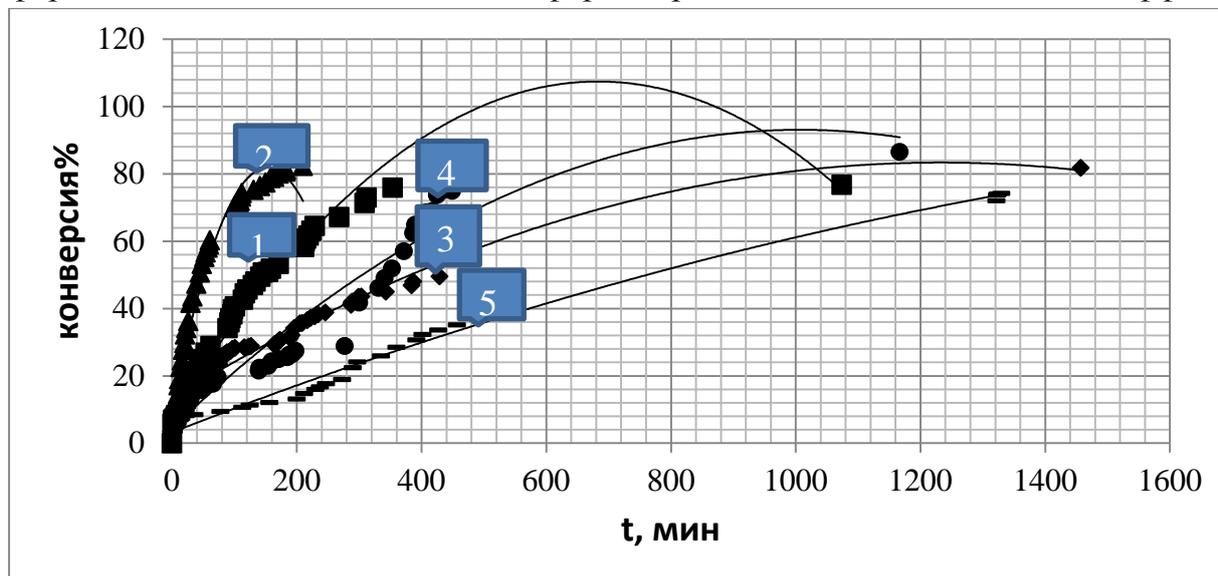


Рис. 10. Кинетические кривые полимеризации ПФПВЭ при разных температурах и давлениях. 1- $P=7,04$ кбар, $T=433$ К, $Q = -0,0002t^2 + 0,2885t + 8,91$, 2- $P=7,04$ кбар, $T=453$ К, $Q = -0,0031t^2 + 0,9372t + 10,171$, 3- $P=7,04$ кбар, $T=423$ К, $Q = -0,00005t^2 + 0,1138t + 13,234$, 4- $P=7,92$ кбар, $T=423$ К, $Q = -0,00009t^2 + 0,1761t + 4,4476$, 5- $P=8,8$ кбар, $T=413$ К, $Q = -0,00001t^2 + 0,0725t + 3,2533$.

На рис. 11 представлены зависимости начальной скорости W_0 от P : 1 - $T=423$ К, 2 - $T=443$ К. Видно, что с ростом P W_0 растет.

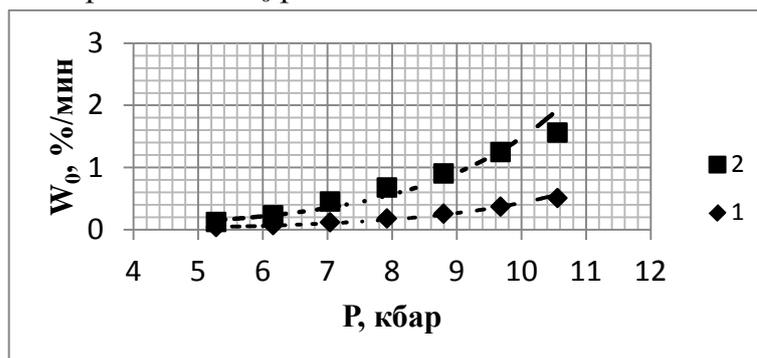


Рис. 11. Зависимости начальной скорости W_0 от P . 1 - $T=423$ К, 2 - $T=443$ К.

Для нахождения порядка реакции по мономеру построена зависимость $\ln W_0$ от $\ln M$ (рис. 12). Порядок реакции определяется путем решения уравнения

$$\ln W_0 = \ln K + n \ln M_0$$

где M - концентрация мономера, K - константа скорости полимеризации, а n - порядок реакции по мономеру.

Из нее следует, что порядок реакции по мономеру равен двум.

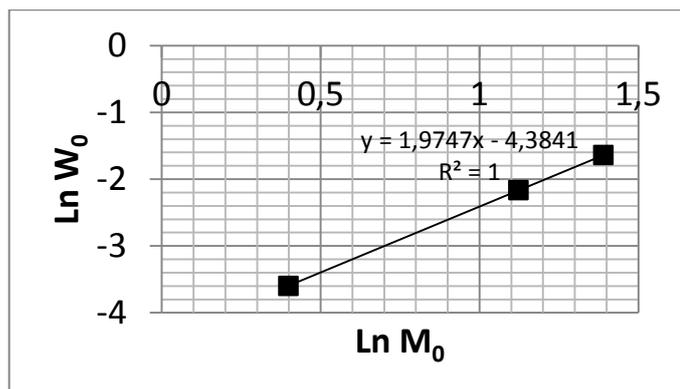


Рис. 12. Зависимость $\ln W_0$ от $\ln M_0$ ($P=8,8$ кбар, $T=433$ К)

На рис. 13 показана зависимости $\ln W_0$ от величины $P/1+0,065*P$ при $T=423$ К и при $T=443$ К.

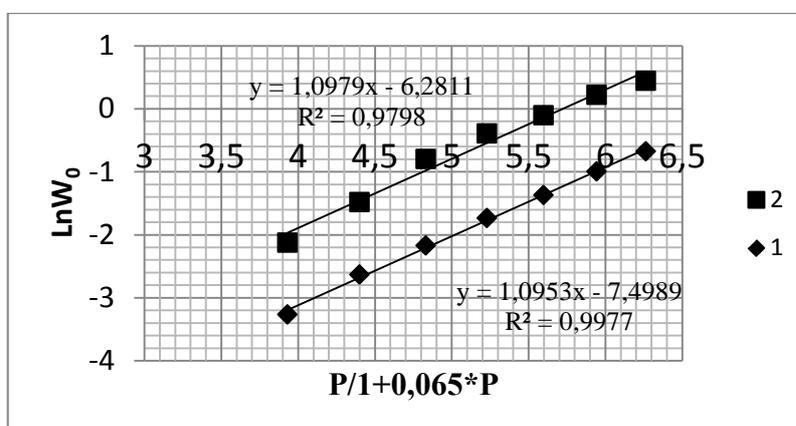


Рис. 13. Зависимость $\ln W_0$ от $P/1+P*0,065$. 1 –при $T=423$ К, 2 –при $T=443$ К.

Тангенс угла наклона полученной прямой (рис. 3.13) равен $-\Delta V_0^\ddagger/RT$, и активационный объем: $\Delta V_0^\ddagger = -38,9$ см³/моль (при $T=423$ К) и $\Delta V_0^\ddagger = -39,9$ см³/моль (при $T=443$ К). Видно, что при увеличении T активационный объем возрастает.

Зависимости логарифма скорости полимеризации ПФПВЭ от температуры при $P=5,28$ кбар и $P=7,04$ кбар представлены на рис. 14 в форме уравнения Аррениуса:

$$\ln W_0 = \ln A + \left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT} \right)$$

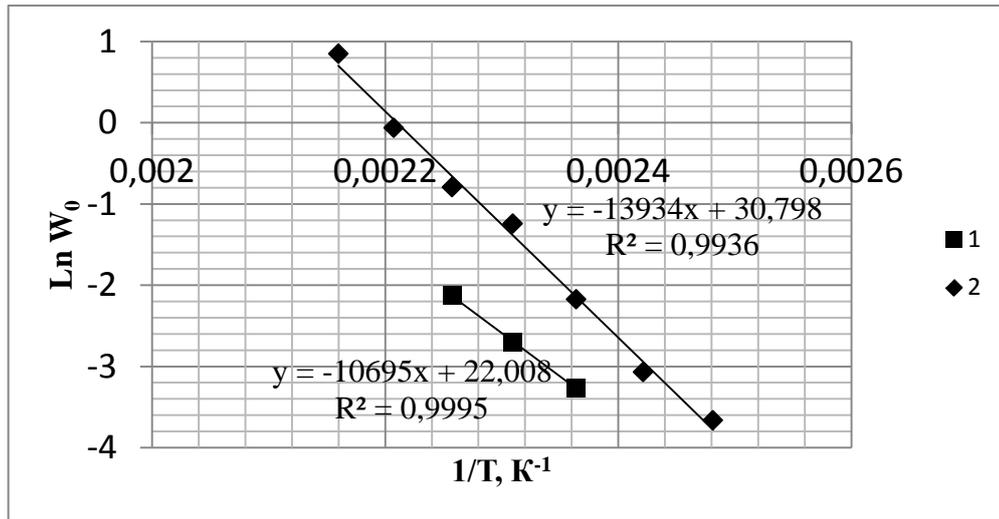


Рис. 14. Зависимости $\ln W_0$ от T . 1 - $P=5,28$ кбар, 2 - $P=7,04$ кбар

Из данных рис. 14 рассчитываем энергии активации и предэкспоненциальные множители.

Для $P=5,28$:

$$E_{\text{акт}} = 88,9 \text{ кДж/моль (21,3 ккал/мол)}, \ln A = 22,0$$

$$W_0 = 3,6 \cdot 10^9 \exp(-88900/RT) \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

Для $P=7,04$:

$$E_{\text{акт}} = 115,8 \text{ кДж/моль (27,7 ккал/мол)}, \ln A = 30,8$$

$$W_0 = 2,4 \cdot 10^{13} \exp(-115800/RT) \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

Можно сделать вывод, что повышение P увеличивает энергию активации.

Если сравнить энергии активации термической полимеризации при $P=7,04$ кбар ($E_{\text{акт}} = 115,8$ кДж/моль (27,7 ккал/моль)) и полимеризации в присутствии инициатора при $P=7,04$ кбар ($E_{\text{акт}} = 108,3$ кДж/моль \pm (25,9 \pm ккал/моль)), то можно заметить, что при одном и том же давлении $E_{\text{акт}}$ термической полимеризации выше $E_{\text{акт}}$ полимеризации в присутствии инициатора.

На рис. 15 дана зависимость логарифма константы термического инициирования от величины $1/T$ при $P=7,04$ кбар.

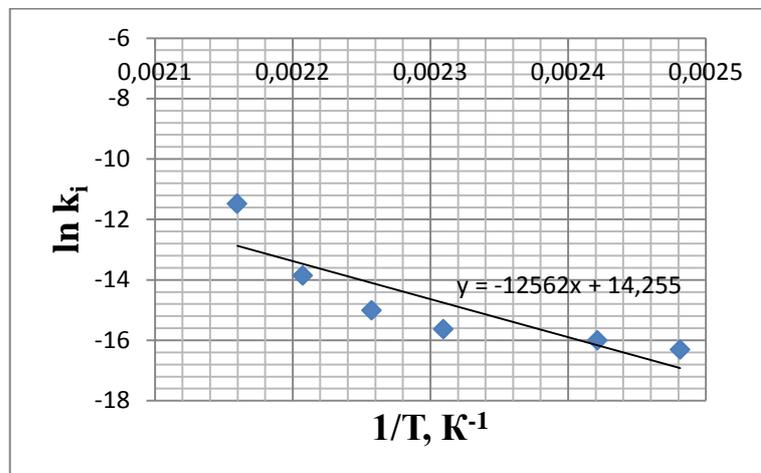


Рис. 15. Зависимости $\ln k_i$ от $1/T$ при $P=7,04$ кбар

Из данных рис. 15 рассчитываем энергию активации термического инициирования.

При $P=7,04$ кбар:

$$E_i=104,4 \text{ кДж/моль}=25,0 \text{ ккал/моль/}$$

Логарифмируя и дифференцируя уравнение общей скорости термической полимеризации ПФПВЭ, получаем:

$$\frac{d \ln W}{dT} = \frac{d \ln k_p}{dT} + 1/2 \frac{d \ln k_i}{dT} - 1/2 \frac{d \ln k_t}{dT},$$

$$E_w^\pm = E_p^\pm + 1/2 E_i^\pm - 1/2 E_t^\pm$$

Для термической полимеризации при $P=7,04$ кбар $E_{w1}^\pm = 115,8$ кДж/моль, для полимеризации в присутствии пероксида перфтор п-толуиловой кислоты при $P=7,04$ кбар $E_{w2}^\pm = 108,3$ кДж/моль, $E_{i2}^\pm = 88,3$ кДж/моль. Следовательно, при $P=7,04$ кбар величина $E_p^\pm - 1/2 E_t^\pm = E_{w2}^\pm - 1/2 E_{i2}^\pm = 108,3 \text{ кДж/моль} - 44,15 \text{ кДж/моль} = 64,15$ кДж/моль = 15,3 ккал/моль, а энергия активации термического инициирования $E_{i1}^\pm = 2 * (E_{w1}^\pm - (E_p^\pm - 1/2 E_t^\pm)) = 2 * (115,8 - 64,15) = 103,3$ кДж/моль = 24,7 ккал/моль. Из полученных данных, можно сделать вывод, что рассчитанные двумя способами значения энергии активации термического инициирования при $P=7,04$ кбар приблизительно одинаковы. Также можно заключить, что энергия активации термического инициирования выше, чем энергия активации инициирования пероксидом перфтор п-толуиловой кислоты.

4. Термодинамика термической полимеризации ПФПВЭ при высоких давлениях. Влияние давления на предельную температуру термической полимеризации ПФПВЭ при высоких давлениях.

На рис. 16 представлены зависимости W_0 (1,2,3,4) от температуры.

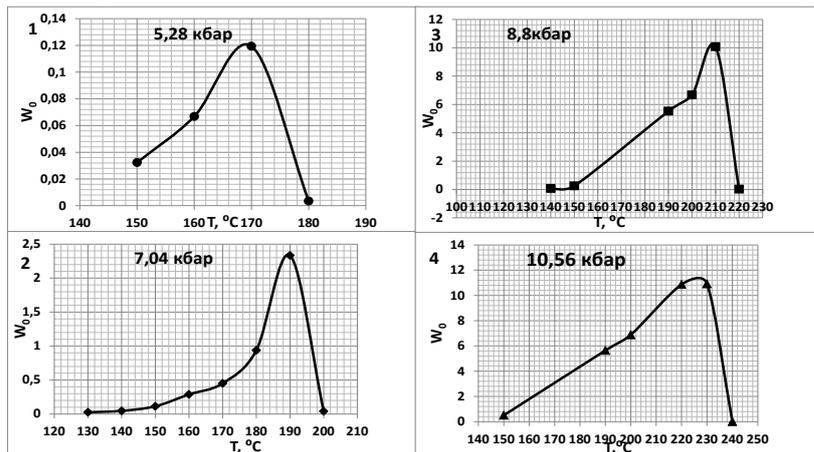


Рис. 16. Зависимость W_0 (1,2,3,4) от температуры.

Из зависимости W_0 от T (1,2,3,4) следует, что предельные температуры T_c равны: при 5,28 кбар - 180 °C, при 7,04 - 200 °C, при 8,8 - 220 °C и при 10,56 - 240 °C. Значения T_c при разных давлениях приведены в таблице 4.

Значения T_c при разных давлениях

P, bar	T_c , C	T_c , K
5280	179	452
7040	200	473
8800	221	494
10560	242	515

Данные о предельных температурах реакции полимеризации ПФПВЭ и измеренных величинах ΔV можно использовать для оценки энтальпии полимеризации. С этой целью можно воспользоваться уравнением Клаузиуса-Клапейрона, (1) которое описывает зависимость предельной температуры T_c от давления и с его помощью рассчитать энтальпию ΔH .

$$d\ln T_c/dP = \Delta V/\Delta H \quad (1)$$

где ΔV - объем реакции (разность между объемами продуктов и исходных реагентов реакции (контракция реакционной смеси)).

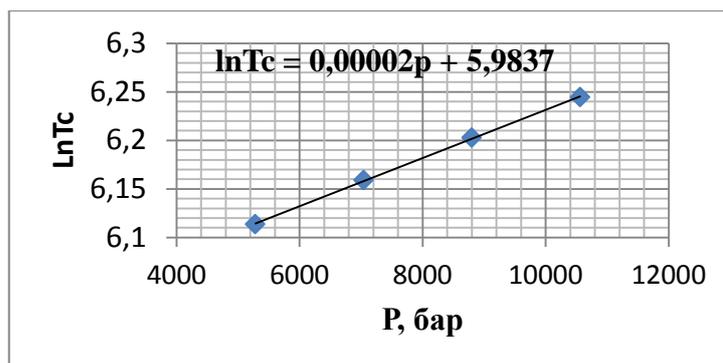


Рис. 17 Зависимость $\ln T_c$ от давления

$$\ln T_c = 0,00002x + 5,9837$$

Из графика, приведенного на рис. 17 следует: 1) $d\ln T_c/dP = \Delta V/\Delta H = 2 \cdot 10^{-5}$ град/бар; 2) в пределах 5,28-10,56 кбар $\Delta V/\Delta H = \text{Const}$; 3) T_c увеличивается на 11°C при возрастании давления на каждые 1000 бар. 4) Экстраполяция кривой рис.2 на $P=1$ бар позволяет оценить предельную температуру при обычном давлении: при $P=1$ бар $T_c = 124^\circ\text{C}$. Данные о контракции или изменении реакционного объема ΔV при разных давлениях рассчитывались из кинетических данных по изменению объема реакционной смеси в ходе полимеризации.

Значения ΔV и рассчитанные величины ΔH при разных давлениях приведены в таблице 5

Таблица 5

Значения ΔV и ΔH при разных давлениях

T_c , K	P, МПа	ΔV , см ³ /моль	ΔH , ккал/моль
452	0,528		
473	0,704		
494	0,880		
515	1,056		

452	5280	-(8,4±1)	-(10,1±1)
473	7040	-(10,3±1)	-(12,3±1)
494	8800	-(11,8±1)	-(14,2±1)
515	10560	-(13,3±1)	-(16±1)

5. Свойства и применение полимера ПФПВЭ

Полученный полимер ПФПВЭ эластичен, обладает низким показателем преломления $n_D^{19} = 1,3147$. Температура стеклования гомополимера ПФПВЭ равна 60 °С. Гомополимер устойчив к воздействию кислот (конц. H_2SO_4 , HNO_3 , HF) и щелочей ($NaOH$, KOH).

Полимер довольно термостабилен: потеря 0,1% массы происходит при 327 °С. Потеря массы после экспозиции в течение 3 ч при 300 °С составила не более 0,12%. Полимер оптически прозрачен в УФ и ближней областях. Полимер растворим в перфторированных растворителях, таких как перфтор-(1,3-диметил)-циклогексан, перфторбензол, перфтортолуол, и нерастворим в ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, толуоле. При испарении раствора полимера образуются пленки. Полимер ПФПВЭ может быть использован в газоразделении. Коэффициенты газопроницаемости P (Баррер) газов в полимере ПФПВЭ представлены в табл. 6.

Таблица 6.

Коэффициенты газопроницаемости P (Баррер) газов в полимере ПФПВЭ

Газ	P (Баррер)
He	357
H_2	152
O_2	59,4
N_2	20,4
CO_2	141
CH_4	11,3

6. Сополимеризация ПФПВЭ с перфторированными мономерами.

Сополимеры ГФП и ТФЭ с характеристической вязкостью $[\eta]=0,62$ и $1,099$ (дл/г) соответственно, были синтезированы термически радикальной сополимеризацией ГФП и ТФЭ при 280°С и давлении до 12 кбар при парциальном соотношении сомономеров 5:3 и 3:1. Можно заметить: составы сополимеров по данным ^{19}F ЯМР значительно отличались от соотношения газов в реакционной смеси и составили 0,92: 0,08 и 0,95:0,05. Сополимеры оказались аморфными, растворимыми в обычных перфторированных растворителях (перфтордиметилциклогексан, перфтортолуол, перфторбензол) и имели хорошие пленкообразующие свойства. Сополимеры имели температуру стеклования в области 150-160°С. Плотность

образцов соответствовала 2,02 и 2,01 г/см³. На рис. 18 и 19 представлены ЯМР ¹⁹F – спектры обоих сополимеров

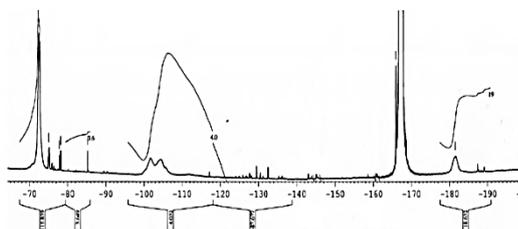


Рис.18. ЯМР ¹⁹F – спектр сополимера ГФП и ТФЭ в перфторбензоле. Сополимер получен термически 12 кбар, 280 °С при частичном соотношении сомономеров 5:3.

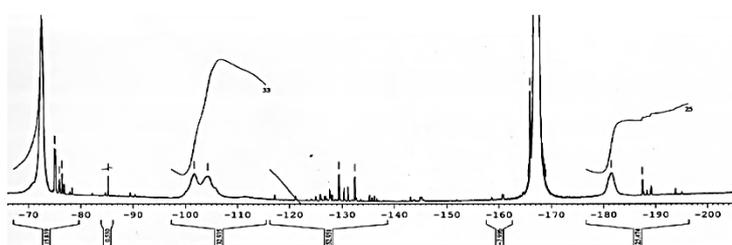


Рис.19. ЯМР ¹⁹F – спектр сополимера ГФП и ТФЭ в перфторбензоле. Сополимер получен термически 12 кбар, 280 °С при частичном соотношении сомономеров 3:1. Данные сополимеры могут применяться в газоразделении. Газотранспортные параметры для обоих сополимерах приведены в табл. 7.

Таблица 7.

Коэффициенты газопроницаемости Р (Баррер) газов в полученных сополимерах

Газ	Сополимер состава 0,92:0,08	Сополимер состава 0,95:0,05
He	505	475
H ₂	172	164
O ₂	25	24
CH ₄	1,1	1,3

Путем радикальной сополимеризации удалось впервые синтезировать сополимеры ПФПВЭ и ГФП. Сополимеризацию проводили, как и в присутствии инициатора, так и термически, при высоком давлении. Составы полученных сополимеров отличались от составов исходных реакционных смесей. Состав сополимеров оценивали по ЯМР ¹⁹F – спектрам. На рис. 20, 21, 22 представлены спектры сополимеров ПФПВЭ и ГФП различного состава, полученных при различных условиях.

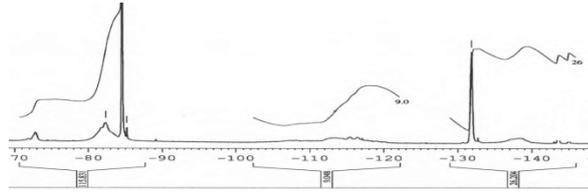


Рис.20. ЯМР ^{19}F – спектр сополимера ПФПВЭ и ГФП. Сополимер получен в присутствии инициатора, при 12 кбар, 85 °С, $I=0,0012$ моль/л, при исходном составе смеси ПФПВЭ и ГФП 4:1.

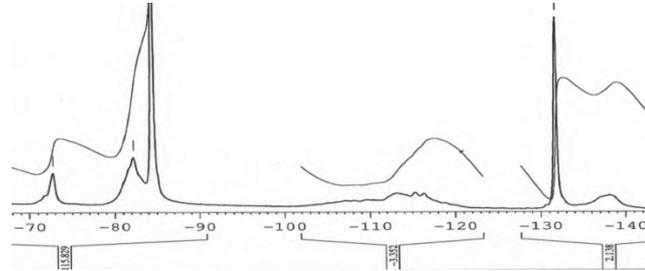


Рис.21. ЯМР ^{19}F – спектр сополимера ПФПВЭ и ГФП. Сополимер получен в присутствии инициатора, при 12 кбар, 85 °С, $I=0,0012$ моль/л, при исходном составе смеси ПФПВЭ и ГФП 2:1.

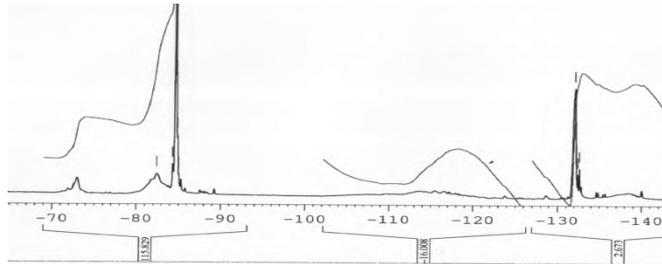


Рис.22. ЯМР ^{19}F – спектр сополимера ПФПВЭ и ГФП. Сополимер получен термически, при 12 кбар, 170 °С, при исходном составе смеси ПФПВЭ и ГФП 2:1.

В табл. 3.14 даны составы исходных смесей мономеров, составы сополимеров, условия получения сополимеров, вязкости полученных сополимеров. **Таблица 14.**

Составы исходных смесей мономеров, составы сополимеров, условия получения сополимеров, вязкости полученных сополимеров.

Состав исходной смеси ПФПВЭ и ГФП	давление, кбар	температура, °С	I , моль/л	Состав полученного сополимера ПФПВЭ и ГФП	$[\eta]$, дл/г
4:1	12	85	0,0012	9:1	0,22
2:1	12	85	0,0012	6,2:1	0,3
2:1	12	170	нет	5,1:1	0,28

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при высоких давлениях 2,67÷10,56 кбар протекает радикальная полимеризация в присутствии инициатора (перфторпероксида) перфторпропилвинилового эфира, а также впервые проведенная термическая полимеризация перфторпропилвинилового эфира с образованием высокомолекулярного полимера.
2. Установлены кинетические параметры полимеризации ПФПВЭ в присутствии инициатора. Начальная скорость полимеризации в присутствии инициатора подчиняется закону первого порядка по мономеру. Начальная скорость полимеризации в присутствии инициатора пропорциональна корню квадратному от концентрации инициатора. Энергия активации $E_a=25,9$ ккал/моль (при $P=7,04$ кбар), $E_a=32,4$ ккал/моль (при $P=10,56$ кбар). Увеличение давления повышает E_a . Активационный объем $V_0=-14,6$ см³/моль (при $T=353$ К). Установлены энергии активации вещественного инициирования, $E_i=29,5$ ккал/моль ($P=10,56$ кбар), $E_i=21,1$ ккал/моль ($P=7,04$ кбар). Предложена схема элементарных реакций полимеризации ПФПВЭ в присутствии инициатора.
3. Установлены кинетические параметры термической полимеризации ПФПВЭ. Начальная скорость термической полимеризации ПФПВЭ подчиняется закону второго порядка по мономеру. Энергия активации $E_a=21,3$ ккал/моль (при $P=5,28$ кбар), $E_a=27,7$ ккал/моль (при $P=7,04$ кбар). Увеличение давления повышает E_a . Активационный объем $V_0=-38,9$ см³/моль (при $T=423$ К), $V_0=-39,9$ см³/моль (при $T=443$ К). Установлена энергия активации термического инициирования $E_i=25,0$ ккал/моль ($P=7,04$ кбар).
4. Установлено, что термическое инициирование реакции полимеризации ПФПВЭ происходит по бирадикальному механизму. Предложена схема элементарных реакций термической полимеризации ПФПВЭ.
5. Установлены термодинамические параметры термической полимеризации. Найдены предельные T термической полимеризации при разных давлениях ($T_{пр}=452$ К при $P=5,28$ кбар и $T_{пр}=515$ К при $P=10,56$ кбар). Рассчитаны объем реакции ΔV ($\Delta V=-8,4$ см³/моль при $P=5,28$ кбар, $\Delta V=-13,3$ см³/моль при $P=10,56$ кбар) и энтальпия полимеризации ΔH ($\Delta H=-10,1$ ккал/моль при $P=5,28$ кбар, $\Delta H=-16$ ккал/моль при $P=10,56$ кбар) при разных давлениях. Найдена их зависимость от давления.
6. Определены области давлений и температур, оптимальные для технологического синтеза полимера перфторпропилвинилового эфира. Выбран наиболее подходящий для синтеза полимера ПФПВЭ инициатор - пероксид перфтортолуиловой кислоты.
7. Установлено, что использование инициатора не дает больших преимуществ при проведении полимеризации, поэтому более целесообразно применять термическую полимеризацию, не требующую использования специальных инициаторов.

8. Синтезированы сополимеры ПФПВЭ и ГФП и сополимеры ГФП и ТФЭ различного состава.
9. Изучены газоразделительные свойства мембран из полимера ПФПВЭ и сополимеров ГФП и ТФЭ. Лабораторные испытания показали, что использование полученных мембран перспективно при создании технологии выделения гелия из природных газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По экспертным оценкам в ближайшие 20 лет 90% материалов будут заменены принципиально новыми, что приведет к революции в различных областях техники. О перспективности работ по новым материалам свидетельствует и тот факт, что почти 22% мировых патентов выдаются на изобретения в этой области. Особенно заметен прогресс в разработке производстве материалов для микроэлектроники и пр. К этим же технологиям относятся и технологии получения новых материалов на основе аморфных перфторполимеров. Исследования, выполненные на примере ПФПВЭ, показали, что высокие давления не только позволяют выполнить реакцию гомополимеризации с достаточно высокими скоростями, но и получать полимеры высокой молекулярной массы. Важным преимуществом исследованной полимеризации является возможность проводить её без введенных в мономер инициаторов, т.е. термической полимеризацией. Недостатком иницирования пероксидом является необходимость проводить синтез температурах не превышающих 100-120°C. Полученный полимер по своим свойствам (химической стойкости, термостойкости) не уступает зарубежным полимерам, например выпускаемых фирмой Дюпон. Важным достоинством полимера ПФПВЭ, а также полученных сополимеров на основе ГФП и ТФЭ является возможность их использования в качестве мембран для газоразделения. Еще одним полезным свойством полимера ПФПВЭ является его оптическая прозрачность в УФ и видимой областях. Поскольку предметом исследований были кинетические и термодинамические особенности полимеризации, то найденные кинетические и термодинамические параметры и предложенные механизмы иницированной пероксидом и термической полимеризации ПФПВЭ важны для теории радикальной полимеризации и дополняет фактический материал в развитие радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. А. А. Жаров, И. Б. Коновалова, Е. В. Полуниин. Синтез аморфного гомополимера перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях.// Известия Академии наук, сер. Химическая. - 2016. - № 1. - С. 233-236.
2. N. Belov, Yu. Nizhegorodova, A. Zharov, I. Konovalova, V.Shantarovich, Yu.Yampolskii. A new polymer, poly(perfluoropropylvinylether) and its comparison with other perfluorinated membrane materials.// Journal of Membrane Science. - Vol. 495. - 2015. - P. 431-438.

3. А. А. Жаров, И. Б. Коновалова. Термодинамические особенности полимеризации перфторпропилвинилового эфира при высоком давлении. // Химическая Физика. - 2016. – Т. 35, № 7. - С. 76–78.
4. А. А. Жаров, И. Б. Коновалова, Е. В. Полунин. Синтез аморфного полимера перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях. // Конференция-Конкурс научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС РАН: сборник тезисов докладов. - Москва, 2015. - С. 47.
5. А.А. Жаров, И.Б. Коновалова. Синтез полимера перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях. Механизм и закономерности полимеризации. // VI Молодежная Конференция ИОХ РАН: сборник тезисов докладов. - Москва, 2014. - С. 136.
6. И. Б. Коновалова, А. А. Жаров. Термодинамические особенности полимеризации перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях. // XI Всероссийская конференция «Химия фтора», ИНЭОС РАН: сборник тезисов докладов. - Москва, 2016. - С. 183.
7. Р. Ю. Никифоров, И. Б. Коновалова, Н. А. Белов. Газотранспортные свойства сополимеров на основе гексафторпропилена и тетрафторэтилена // XI Всероссийская конференция «Химия фтора», ИНЭОС РАН: сборник тезисов докладов. - Москва, 2016. - С. 150.
8. Р.Ю. Никифоров, И.Б. Коновалова, Н.А. Белов. Газотранспортные свойства сополимеров на основе гексафторпропилена и тетрафторэтилена // XIII Всероссийская научная конференция с международным участием «Мембраны-2016». - Нижний Новгород, 2016. - С. 230-231.