

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

И. Коновалова

Коновалова Инна Борисовна

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

02.00.04 – Физическая химия

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д. х. н., профессор

А. А. Жаров

Москва, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1. Термическая полимеризация и влияние температуры и давления на скорость термической полимеризации.....	10
1.2. Полимеризация, инициированная свободнорадикальными инициаторами, и влияние температуры и давления на ее скорость.....	14
1.2.1 Влияние температуры и давления на скорость реакции инициирования полимерных цепей.....	17
1.2.2 Влияние температуры и давления на элементарные акты роста и обрыва полимерных цепей.....	19
1.3. Термодинамика радикальной полимеризации	20
1.4. Полимеризация и сополимеризация различных фтормономеров	21
1.4.1 Термическая полимеризация ГФП при высоких давлениях.....	21
1.4.2 γ -инициированная полимеризация ГФП при высоких давлениях	23
1.4.3 Полимеризация ГФП при высоких давлениях, проведенная в присутствии инициатора ..	26
1.4.4. Полимеризация ГФБ и ДГФБ.....	27
1.4.5. Термическая полимеризация ПФМВЭ при высоких давлениях.....	31
1.4.6. Полимеризация 3,3,3-трифторпропена.....	33
1.4.7. Полимеризация 2,3,3,3-тетрафторпропена.....	34
1.4.8. Полимеризация 3,3,4,4,5,5,5-гептафторпентена-1.....	36

1.4.9.	Полимеризация цис- и транс-1,3,3,3-тетрафтопропилена .	38
1.4.10	Сополимеризация перфторпропена и трифторхлорэтилена	39
1.4.11	Радиационная полимеризация перфторпропилвинилового эфира	42
1.4.12	Олигомеризация и полимеризация оксида гескафторпропена.....	45
1.5	Мембраны на основе перфторполимеров	47
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....		51
2.1.	Техника и методы эксперимента	51
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....		59
3.1.	Строение полимера ПФПВЭ, полученного радикальной полимеризацией при высоких давлениях.....	59
3.2.	Кинетика и механизм радикальной полимеризации ПФПВЭ при высоких давлениях в присутствии пероксида перфторированной п-толуиловой кислоты.....	63
3.3.	Кинетика и механизм термической полимеризации ПФПВЭ при высоких давлениях.....	78
3.4.	Термодинамика термической полимеризации ПФПВЭ при высоких давлениях. Влияние давления на предельную температуру термической полимеризации ПФПВЭ при высоких давлениях.....	91
3.5.	Свойства и применение полимера ПФПВЭ.....	95
3.6	Сополимеризация перфторированных мономеров.....	103
ВЫВОДЫ.....		110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		113

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, бутadiен, 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°С. 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 (9-10ккал/моль) и объема активированного комплекса ($\Delta V^\ddagger = -9-11\text{см}^3/\text{моль}$). 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 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 радикальной полимеризации перфторпропилвинилового эфира. Определены активационные объемы при разных температурах и энергии активации при разных давлениях термической полимеризации. 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 пропорциональная концентрации инициатора в степени 0,5. Получены доказательства того, что реакция термического инициирования ПФПВЭ протекает по бирадикальному механизму. Определены энергии активации вещественного и термического инициирования 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. 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 перфтопропилвинилового эфира. Применение высокого давления от 5,28 кбар до 10,56 кбар и температуры 130°C-190°C позволяет синтезировать полимер перфторпропилвинилового эфира термически, то есть без специальных инициаторов. Полученные нами 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 2,67 кбар до 10,56 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, полученные сополимеры могут применяться в газоразделении.

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 тщательно 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, 2016).

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, включающего 74 наименования. Работа изложена на 120 страницах, включает 27 таблиц, 69 рисунков.

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

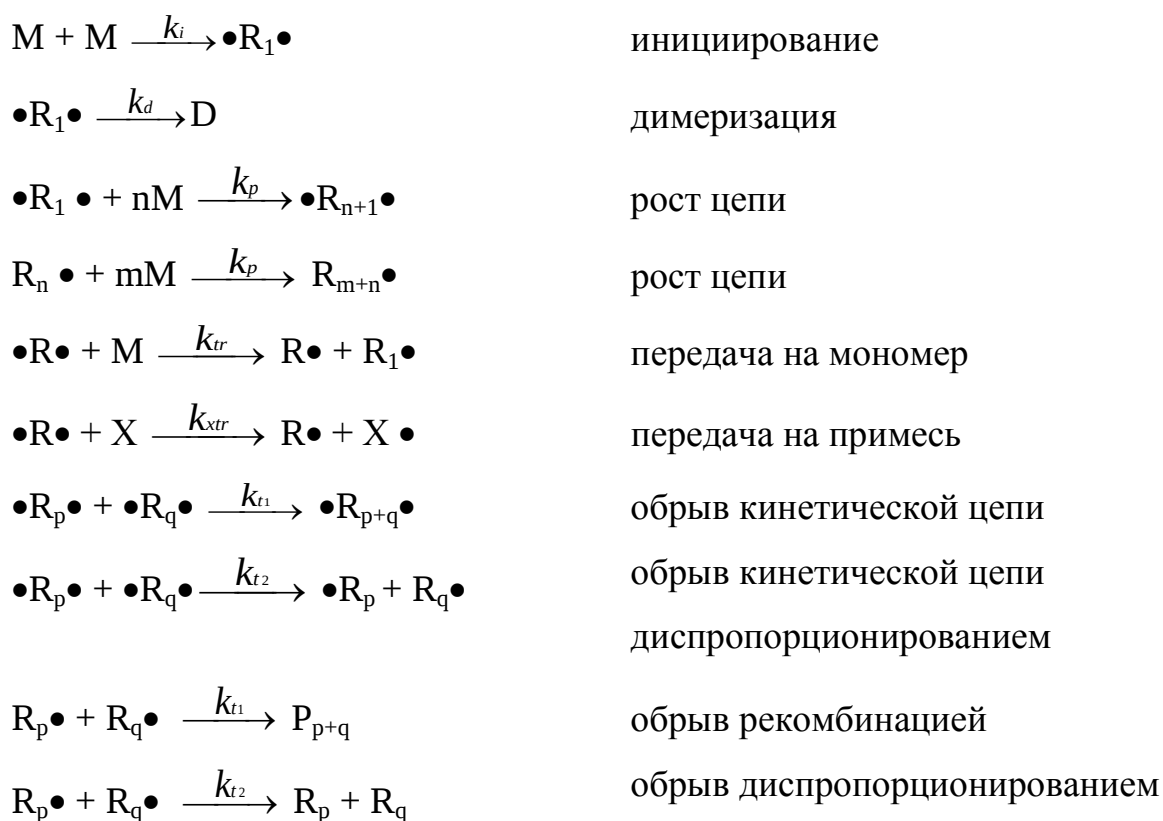
Работа выполнена в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского в Лаборатории химии стероидных соединений под руководством д.х.н., профессора Жарова А. А., которому автор выражает искреннюю благодарность.

Глава1

Литературный обзор

1.1 Термическая полимеризация и влияние температуры и давления на скорость термической полимеризации.

Термическая полимеризация - это достаточно редкий вид радикальной полимеризации. Примерами термической полимеризации являются термическая полимеризация стирола, термическая полимеризация ГФП при высоком давлении (5-10 кбар) [1]. Механизм термической полимеризации следующий:



Механизм термической полимеризации бимолекулярный, ее инициаторами являются бирадикалы, образующиеся при взаимодействии двух молекул мономера.

Скорость термической полимеризации подчиняется следующему уравнению:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} M^2 \quad (1)$$

где M - концентрация мономера в моль/л, k_i , k_p и k_t - константы скорости инициирования, роста и обрыва полимерных цепей, в л/(моль*мин), соответственно. На примере термической полимеризации ГФП видно, что скорость термической полимеризации ускоряется с повышением давления и температуры (рисунки 1,2).

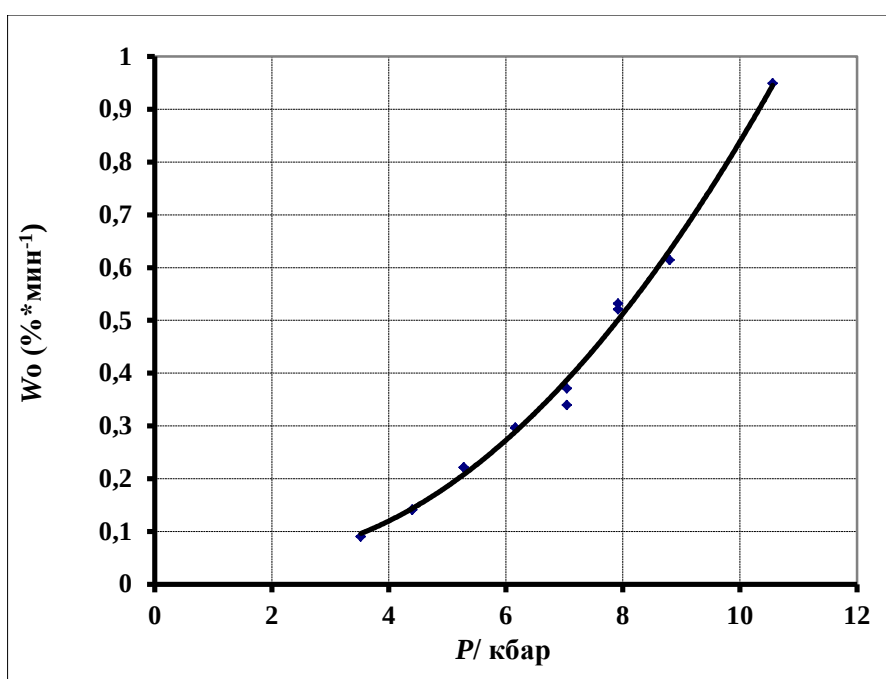


Рис.1.1 Зависимость начальной скорости полимеризации ГФП от давления, $T = 265\text{ }^{\circ}\text{C}$.

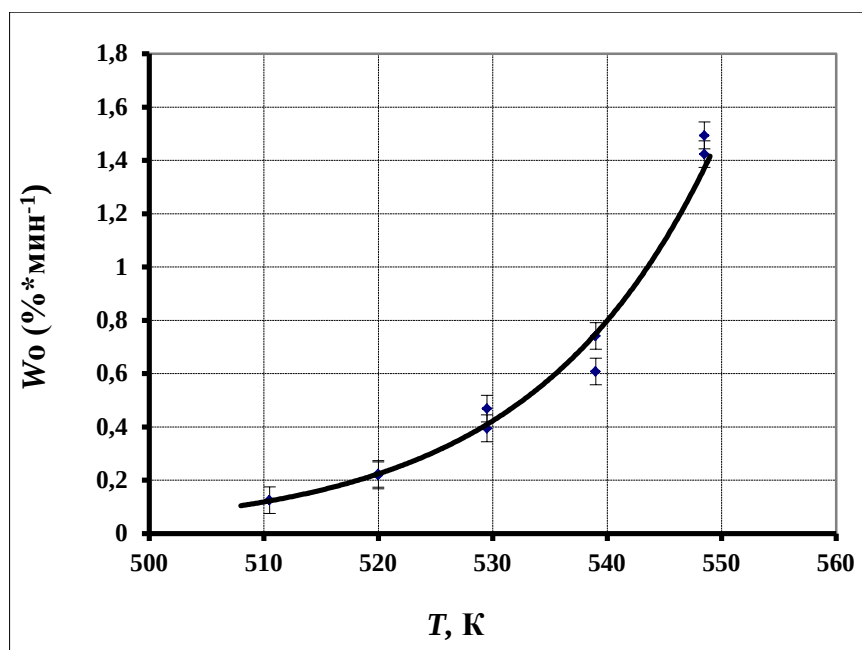


Рис.1.2 Зависимость начальной скорости полимеризации ГФП W_0 (%/мин) от температуры, $P = 8,8$ кбар.

Температурная зависимость константы скорости реакции подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

Или в логарифмической форме:

$$\ln K = \ln A + \left(-\frac{E_{\text{akt}}}{RT} \right) \quad (3)$$

Применительно к термической полимеризации при последующем дифференцировании получаем:

$$d \ln W / dT = d \ln k_p / dT + 1/2 d \ln k_i / dT - 1/2 d \ln k_t / dT \quad (4)$$

$$E_w^{\pm} = E_p^{\pm} + 1/2 E_i^{\pm} - 1/2 E_t^{\pm} \quad (5)$$

Влияние температуры на скорости реакций инициирования, роста и обрыва исследовалось в работах [2], [1] и [3], посвященных γ -инициированной полимеризации ГФП, термической полимеризации ГФП и термической полимеризации ПФМВЭ при высоких давлениях соответственно. Величина E_i термического инициирования для термической полимеризации ГФП при 8,8 кбар

равна 184 кДж/моль (44 ккал/моль) [1]. Величина E_i термического инициирования для термической полимеризации ПФМВЭ при 8,8 кбар, полученная при проведении опытов с ингибитором бензохиноном, равна $79,9 \pm 3$ кДж/моль ($19,1 \pm 1$ ккал/моль) [3]. Способ установления величины E_i для термической полимеризации ПФМВЭ при 8,8 кбар представлен на рис. 1.3.

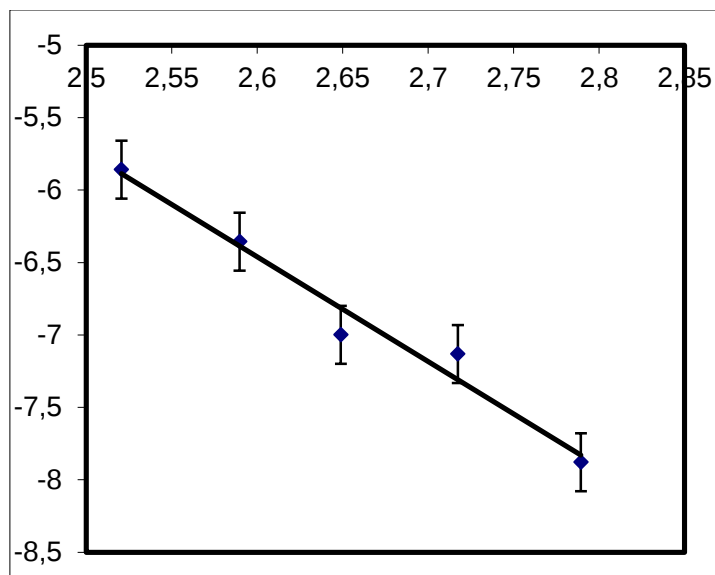


Рис. 1.3. Зависимость скорости термического инициирования полимеризации ПФМВЭ от обратной абсолютной температуры опыта.

Полимеризация выполнялась в растворе перфтортолуола (50 вес. %) с добавкой хинона, $P = 8.8$ кбар.

Величина $E_p^\pm - 1/2 E_t^\pm$ для полимеризации ГФП при 10 кбар равна 9,6 ккал/моль [1], [2]. Величина $E_p^\pm - 1/2 E_t^\pm$ для полимеризации ПФМВЭ при 8,8 кбар равна 36 ± 3 кДж/моль ($8,75 \pm 1$ ккал/моль) [3].

Суммарная энергия активации полимеризации положительна (например, для ГФП $E_a = 132,3$ кДж/моль при $P=8,8$ кбар), поэтому скорость полимеризации возрастает с увеличением температуры.

Суммарная энергия активации степени полимеризации [4] равна:

$$E_P^\pm = E_p^\pm - \frac{1}{2} E_i^\pm - \frac{1}{2} E_t^\pm \quad (6)$$

Суммарная энергия активации степени полимеризации отрицательна [4], поэтому молекулярная масса полимера уменьшается с увеличением температуры.

Зависимость скорости реакции от давления подчиняется уравнению:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial P} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (7)$$

где k - константа скорости реакции, P - давление, T - температура в К, R - газовая постоянная, $\Delta V^\ddagger$ - объем активации. Учитывая (1), а также применяя логарифмирование и дифференцирование, получаем:

$$d \ln W / dP = d \ln k_p / dP + 1/2 d \ln k_i / dP - 1/2 d \ln k_t / dP \quad (8)$$

$$V_w^\pm = V_p^\pm + 1/2 V_i^\pm - 1/2 V_t^\pm \quad (9)$$

Суммарная величина объема активации полимеризации отрицательна, поэтому возрастание давления увеличивает скорость полимеризации. Давление влияет на скорость реакции обрыва. Увеличение давления приводит к увеличению вязкости среды и уменьшению скорости обрыва (вследствие диффузионного механизма). Средний активационный объем для степени полимеризации равен [4]:

$$V_w^\pm = V_p^\pm - 1/2 V_i^\pm - 1/2 V_t^\pm \quad (10)$$

Средний активационный объем для степени полимеризации отрицателен. С возрастанием давления рост степени полимеризации замедляется из-за активизации передачи цепи.

1.2 Полимеризация, инициированная свободнорадикальными инициаторами, и влияние температуры и давления на ее скорость.

При вещественном инициировании используют вещества, легко распадающиеся на свободные радикалы, чаще всего пероксиды и азосоединения. К важнейшим из

них относятся пероксид лаурила, пероксид бензоила, пероксид кумила, гидропероксид кумила, пероксид перфторбензоила, динитрил азобисизомасляной кислоты и другие.



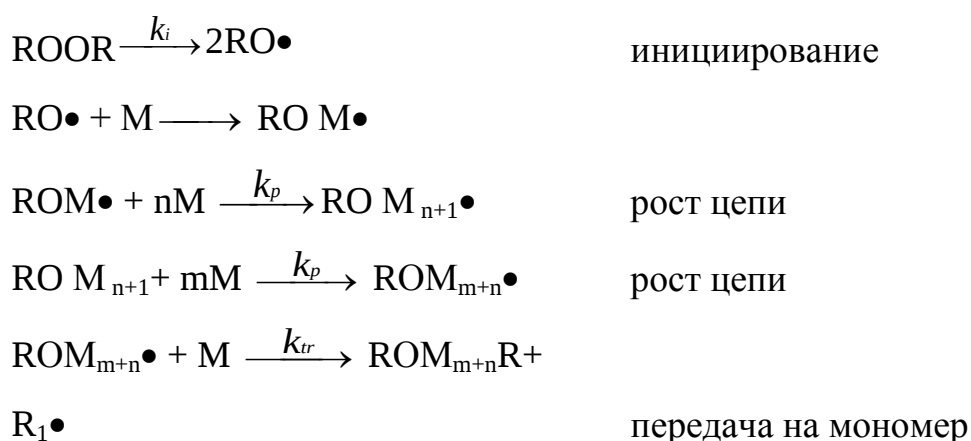
Также применяют органо- и водорастворимые окислительно-восстановительные системы. К органорастворимым системам относится система пероксид бензоила – диметиланилин. К водорастворимым системам относятся реактив Фентона, системы на основе ионов металлов переменной валентности и пероксидами, системы на основе персульфатов и ионов металла переменной валентности. Схема окислительно-восстановительной реакции в реактиве Фентона:

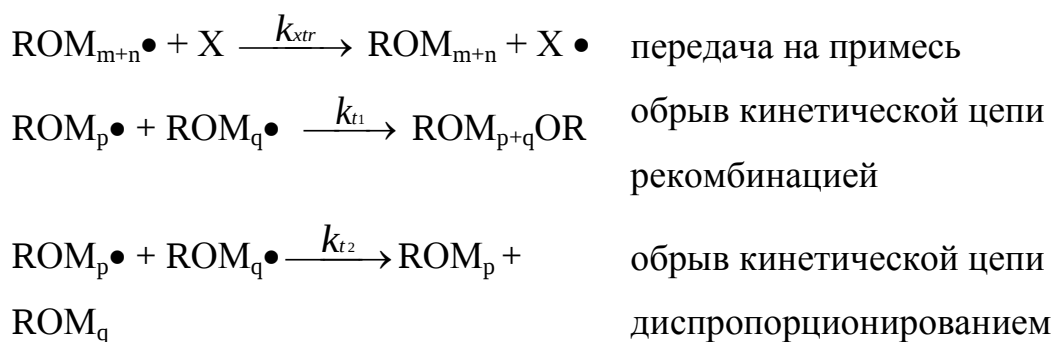


Применение окислительно-восстановительных систем позволяет снизить вдвое энергию активации полимеризации и увеличить скорость реакции [4].

Важной характеристикой вещественного инициирования является эффективность инициирования f – отношение числа радикалов, инициирующих полимеризацию к их общему числу. Эффективность инициирования f обычно меньше единицы из-за индуцированного распада инициатора и клеточного эффекта.

Механизм радикальной полимеризации, протекающей под действием свободнорадикального инициатора, можно представить следующей схемой:





После решения этих уравнений с применением принципа стационарности общая скорость радикальной полимеризации мономера в присутствии инициатора может быть описана уравнением:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} I^{1/2} M$$

где M - концентрация мономера, I - концентрация инициатора, k_i , k_p и k_t - константы скорости инициирования, роста и обрыва полимерных цепей.

Температурная зависимость константы скорости реакции подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

Или в логарифмической форме:

$$\ln K = \ln A + \left(-\frac{E_{akt}}{RT} \right) \quad (3)$$

Применительно к радикальной, иницированной инициатором, полимеризации при последующем дифференцировании получаем:

$$d \ln W / dT = d \ln k_p / dT + 1/2 d \ln k_i / dT - 1/2 d \ln k_t / dT \quad (4)$$

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

Суммарная энергия активации степени полимеризации [4] равна:

$$E_{\bar{p}}^{\pm} = E_p^{\pm} - \frac{1}{2}E_i^{\pm} - \frac{1}{2}E_t^{\pm}$$

Зависимость скорости реакции от давления подчиняется уравнению:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial P} = -\frac{\Delta V^{\ddagger}}{RT} \quad (7)$$

где k - константа скорости реакции, P - давление, T - температура в К, R - газовая постоянная, $\Delta V^{\ddagger}$ - объем активации. Учитывая (1), а также применяя логарифмирование и дифференцирование, получаем:

$$d \ln W / dP = d \ln k_p / dP + 1/2 d \ln k_i / dP - 1/2 d \ln k_t / dP \quad (8)$$

$$V_w^{\pm} = V_p^{\pm} + \frac{1}{2}V_i^{\pm} - \frac{1}{2}V_t^{\pm}$$

Средний активационный объем для степени полимеризации равен [4]:

$$V_w^{\pm} = V_p^{\pm} - \frac{1}{2}V_i^{\pm} - \frac{1}{2}V_t^{\pm}$$

1.2.1. Влияние температуры и давления на скорость реакции инициирования полимерных цепей.

Скорость инициирования связана со скоростью распада инициатора следующим уравнением:

$$W_{in} = 2K[I]f,$$

где K – константа распада инициатора, $[I]$ – концентрация инициатора и f – эффективность инициирования.

Влияние давления на скорость распада различных инициаторов в различных растворителях изучалось в нескольких работах. Был изучен термический распад перекиси бензоила [5]. Эвальдом [6] и Уоллингом [7], [8] были получены

характеристики влияния давления на другие реакции гомолитического распада.

Значения $\Delta V^\ddagger$ для распада различных инициаторов представлены в таблице:

Таблица 1.1

Значения $\Delta V^\ddagger$ для различных инициаторов

<i>Инициатор</i>	<i>Растворитель</i>	<i>Температура, °С</i>	<i>$\Delta V^\ddagger$ см³/моль</i>
Перекись бензоила	Четыреххлористый углерод	60	9,7
Азо-бис-изобутиронитрил	Толуол	62,5	3,8
Перекись третбутила	Циклогексан	120	6,7

Все реакции гомолитической диссоциации затрудняются давлением, $\Delta V^\ddagger$ всегда положительно, значения $\Delta V^\ddagger$ зависят от природы инициатора и растворителя.

Значения $E_{\text{расп}}$ для различных инициаторов обычно находятся в интервале 125-150 кДж/моль [4], поэтому возрастание температуры ускоряет распад инициатора. Значения $E_{\text{расп}}$ для различных инициаторов приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Значения $E_{\text{расп}}$ для различных инициаторов

<i>Инициатор</i>	<i>$E_{\text{расп}}$, кДж/моль</i>	<i>$A_{\text{расп}}$, с⁻¹</i>
Пероксид бензоила	122,35	$6,94 \cdot 10^{13}$
Пероксид кумила	152,67	$9,24 \cdot 10^{15}$
Азо-бис-изобутиронитрил	130,23	$2,89 \cdot 10^{15}$
Пероксид лаурила	123,37	$3,92 \cdot 10^{14}$

Пероксид трифторуксусной кислоты	113,0	$1,2 \cdot 10^{15}$
Пероксид перфторированной пропионовой кислоты	118,0	$3,7 \cdot 10^{17}$
Пероксид перфторированной бензойной кислоты	121,8	$8,8 \cdot 10^{13}$

1.2.2. Влияние температуры и давления на элементарные акты роста и обрыва полимерных цепей.

Зависимость констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей изучалось на примере радикальной полимеризации стирола при температуре 30°C при давлениях 1-3000 атм [9]. Установлен линейный рост константы роста полимерной цепи с давлением. Константа обрыва первоначально уменьшается, а при дальнейшем росте давления не изменяется. Такая зависимость константы обрыва обусловлена тем, что скорость обрыва полимерных цепей начинает контролироваться диффузией из-за быстрого роста вязкости среды с увеличением давления. Зависимость константы роста от давления изучалось также в работе [10], в которой исследовалось влияние давления (от 1000 до 5000 атм при T=40°C) на скорость радикальной эмульсионной полимеризации стирола, общая скорость полимеризации в этом случае прямо пропорциональна константе роста полимерной цепи [11]:

$$W = 0,5 K_p [M] N$$

где N – число частиц в единице объема.

Величины $\Delta V^\ddagger$ роста равны в первой и второй работах $-12,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ (для интервала 1-3000 атм) и $-11,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ (для $P > 1000$) соответственно.

Величины $\Delta V^\ddagger$ обрыва обычно больше нуля, из-за диффузионного механизма обрыва, обусловленного быстрым ростом вязкости среды с увеличением давления.

Влияние температуры на скорости реакций роста и обрыва исследовалось в работах [2], [1] и [3], посвященных γ -инициированной полимеризации ГФП, термической полимеризации ГФП и термической полимеризации ПФМВЭ при высоких давлениях соответственно. Величина $E_p^\ddagger - 1/2 E_t^\ddagger$ для полимеризации ГФП при 10 кбар равна $9,6 \text{ ккал/моль}$ [1], [2]. Величина

$E_p^\ddagger - 1/2 E_t^\ddagger$ для полимеризации ПФМВЭ при 8,8 кбар равна $36 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ ($8,75 \pm 1 \text{ ккал/моль}$) [3].

1.3 Термодинамика радикальной полимеризации.

Давление оказывает влияние на полимеризационно-деполимеризационное равновесие в соответствии с уравнением:

$$\frac{\partial \ln k_{\text{равн}}}{\partial P} = -\frac{\Delta V}{RT}$$

Повышение давления смещает равновесие в сторону образования полимера из-за уменьшения в ходе полимеризации объема.

Полимеризация происходит при условии:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0,$$

Где ΔG , ΔH , ΔS – функция Гиббса, энтальпия и энтропия полимеризации. При цепной сополимеризации мономеров с двойными углерод-углеродными связями

энтропия и энтальпия полимеризации отрицательны, следовательно полимеризация не идет выше предельной температуры:

$$T_{\text{пр}} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$$

Известно, что предельная температура зависит от давления по уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$dT_{\text{пр}}/dP = (\Delta V / \Delta H) T_{\text{пр}}$$

Повышение давления приводит к тому, что мономеры, не полимеризующиеся при обычных условиях, могут полимеризоваться при высоком давлении. Это видно на примерах полимеризации ГФП [1], [2], ПФМВЭ [3], сероуглерода [12], ацетальдегида [13] при высоких давлениях.

1.4 Полимеризация и сополимеризация различных фтормономеров.

1.4.1 Термическая полимеризация ГФП при высоких давлениях.

Как сообщается в статье [1], термическая полимеризация ГФП проводилась при давлениях от 3 кбар до 12 кбар и температурах 230-290 °С. Полученные результаты приведены в таблице 1.3. Из этих данных видно, что максимальный выход полимера ГФП может достигать 90 %, а характеристическая вязкость - 1.5 дл/г (DP = 23600).

Таблица 1.3.

Выходы и характеристические вязкости ПГФП, полученного при разных температурах и давлениях.

<i>T, °C</i>	<i>P, кбар</i>	<i>t, час</i>	<i>Выход, %</i>	<i>[η], дл/г</i>	<i>DP</i>
266	3.52	14.5	73.5	0.35	1650
266	4.84	9.5	78	0.5	3170
266	5.28	10.7	87	0.57	4020
266	6.16	6.9	82	0.72	6150
266	7.92	9.3	89	0.83	7970
266	8.8	6.7	87	1.08	12870

266	10.56	6.4	86	1.51	23680
237.5	8.8	24	61.1	1.26	17040
247	8.8	12.8	89.7	1.3	18030
256	8.8	8.8	91	1.19	15350
266	8.8	6.6	88.6	1	11190
275.5	8.8	5	90	1	11190

На рис. 1.4 приведена кинетическая кривой полимеризации .

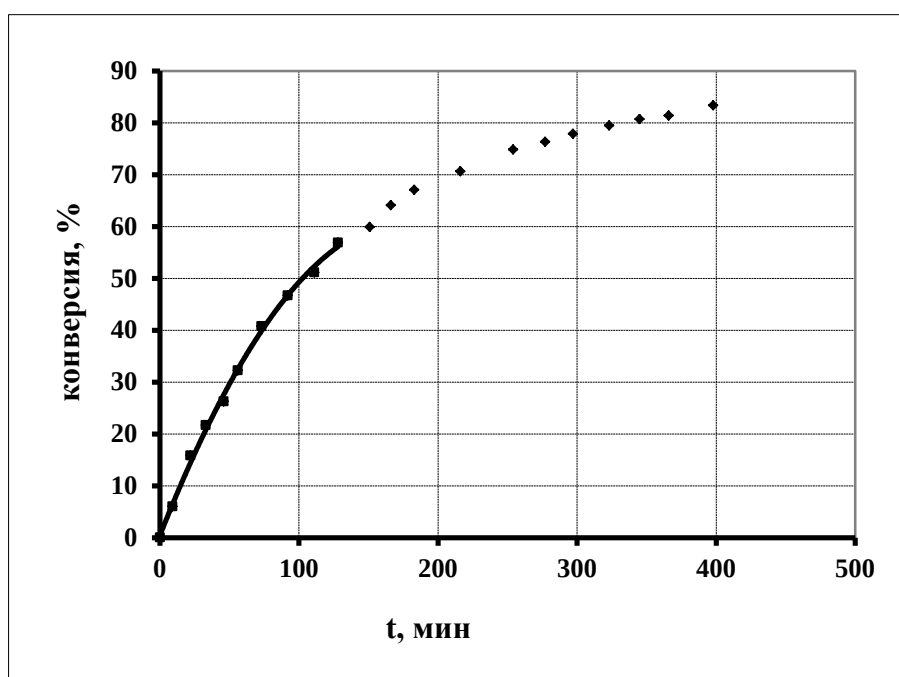


Рис. 1.4. Зависимость выхода полимера ГФП от времени реакции полимеризации при $P = 8.8$ кбар и $T = 266$ °С.

В таблице 1.4 даны величины начальной скорости полимеризации и константы скорости термической полимеризации ГФП для давлений 3.5-10.5 кбар при температуре 266 °С.

Величины начальной скорости полимеризации и константы скорости термической полимеризации ГФП при разных давлениях, $T = 266\text{ }^{\circ}\text{C}$.

<i>P, кбар</i>	<i>W₀, %/мин</i>	<i>K, л/мол*сек *10⁴</i>
10.56	0.95	7.1
8.8	0.61	4.8
7.92	0.52	4.1
7.92	0.53	4.2
7.04	0.37	3.0
5.28	0.22	1.9
4.4	0.14	1.25
3.52	0.09	0.83

1.4.2 γ -инициированная полимеризация ГФП при высоких давлениях.

Результаты исследования γ -инициированной полимеризации сообщаются в работе [2]. ГФП полимеризовали с помощью γ -облучения при высоких давлениях и температуре.

На рис. 1.5 приведены аррениусовские зависимости по γ -инициированной полимеризации гексафторпропилена при давлениях: 4500, 10000 и 15000 атм.

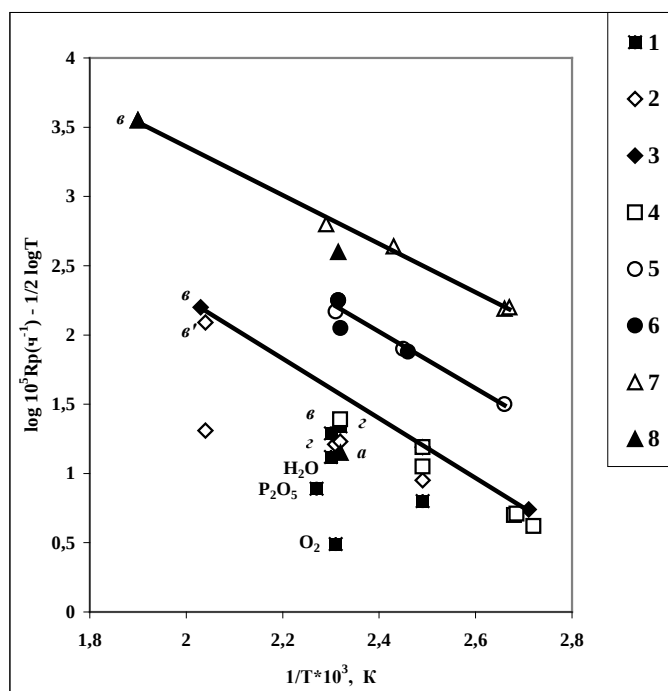


Рис. 1.5. Скорости полимеризации гексафторпропилена при высоком давлении и иницировании γ -облучением.

15000 атм: 7 – образец I, 47000 рад/ч; 8 – образец II, 47000 рад/ч.

10000 атм: 5 – образец I, 47000 рад/ч; 6 – образец I, в расчете на 47000 рад/ч, исходя из других мощностей радиации.

4500 атм: 4 – образец I, 47000 рад/ч; 2 – образец I, в расчете на 47000 рад/ч, исходя из других мощностей радиации.

3 – образец II, 47000 рад/ч; 1 – образец II, в расчете на 47000 рад/ч, исходя из других мощностей радиации.

O_2 – к образцу добавлено 13 м.д. кислорода; H_2O – образец насыщен водой при $-40^\circ C$; P_2O_5 – образец конденсирован над P_2O_5 перед окончательной загрузкой; a – образец более тщательно дегазирован, чем обычно; b – образец пропущен (b' – дважды) над активированным силикагелем при $-15^\circ C$; c – образец очищен методом препаративной хроматографией.

Полученный ПГФП растворим во фторированных растворителях. Его характеристическая вязкость измерялась в растворителе FC-75. Среднечисловые молекулярные массы определены путем паровой осмометрии в гексафторбензоле. Наибольшее значение $[\eta] = 2.0$ дл/г, что соответствует среднечисловой молекулярной массе $5.7 \cdot 10^6$.

В таблице 1.5 даны условия полимеризации и свойства полученных полимеров.

Таблица 1.5.

Условия γ -инициированной полимеризации ГФП и свойства полученных полимеров

<i>Условия</i>			$R_p, \text{ч}^{-1}$	DP^a	$[\eta],$ дл/г	DP^b
$P \cdot 10^{-3},$ атм.	$T, ^\circ\text{C}$	<i>Мощность облучения, рад/ч * 10^{-3}</i>				
4.5	100	140	0.0018	18	0.03	20
4.5	130	47	0.0031	83	0.07	94
4.5	220	47	0.035	100	0.19	560
10	100	47	0.0061	62	0.10	180
10	130	47	0.016	46	0.12	250
10	128	140	0.027		0.14	320
10	160	140	0.066		0.24	850
15	100	47	0.030		0.33	1500
15	130	47	0.079		0.59	4400
15	160	47	0.173		0.72	6300
15	280	1.5	0.152		2.0	38000

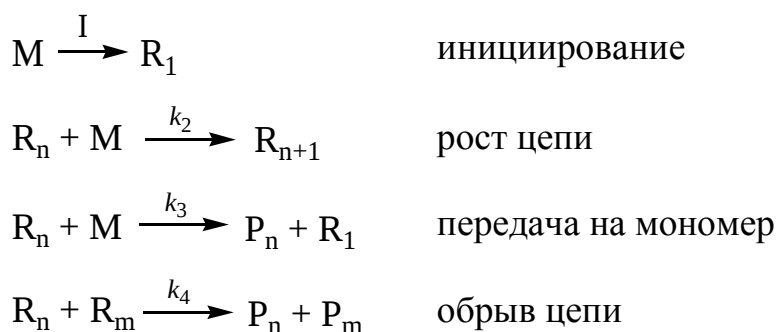
а – значения DP получены методом паровой осмометрии.

б – значения DP вычислены [36].

Скорость и молекулярная масса растут с увеличением давления и температуры. При давлениях 4500-1500 атм, температурах 100-230 $^\circ\text{C}$ и использованных мощностях облучения молекулярная масса зависит от реакций передачи и обрыва цепи.

На основании вышеизложенных данных была предложена схема γ -инициированной полимеризации гексафторпропилена:

Схема 1.3.



Изменение скорости пропорционально корню квадратному из интенсивности облучения. У ПГФП высокие температура плавления и химическая стойкость, хорошие электрические свойства.

1.4.3 Полимеризация ГФП при высоких давлениях, проведенная в присутствии инициатора.

В 60-70 г.г. были опубликованы статьи, в которых исследовалась полимеризация ГФП при высоких давлениях, проведенная в присутствии инициатора.

Твердый высокомолекулярный ПГФП был синтезирован полимеризацией гексафторпропилена при высоких температуре и давлении при помощи инициаторов свободнорадикального типа, таких, как бистрифторметилмеркаптид ртути и тетрафторацетат свинца. [2] Полимеризацию проводили при температуре 200-300 °С и давлении от 1000 до 3000 атм в отсутствие воды и кислорода, в среде инертных, насыщенных перфторированных растворителей – перфторциклогесана, перфторгептана, перфторциклобутана, перфтор-1,3-диметилциклобутана и других.

ПГФП также может быть получен полимеризацией в массе с инициатором и в отсутствие перфторированных растворителей. Использовать инициаторы, содержащие водород, нельзя, так как водород реагирует с гексафторпропиленом и

тем самым ингибирует полимеризацию. ПГФП получали следующим способом: в автоклав помещали 75 мл перфтор-1,3-циклобутана и 0.2 г. бистрифторметилмеркаптида ртути. Смесь нагревали до 225 °С, а затем добавляли ГФП при давлении 3000 атм и перемешивали в течение 14 часов.

Применяя радикальный инициатор пероксид перфторполиэфира, удалось достичь высокой скорости полимеризации [1]:



На рис. 1.6 приведена логарифмическая анаморфоза кинетической кривой полимеризации ГФП, инициированной при помощи пероксида перфторполиэфира. Видно, что реакция протекает по первому порядку.

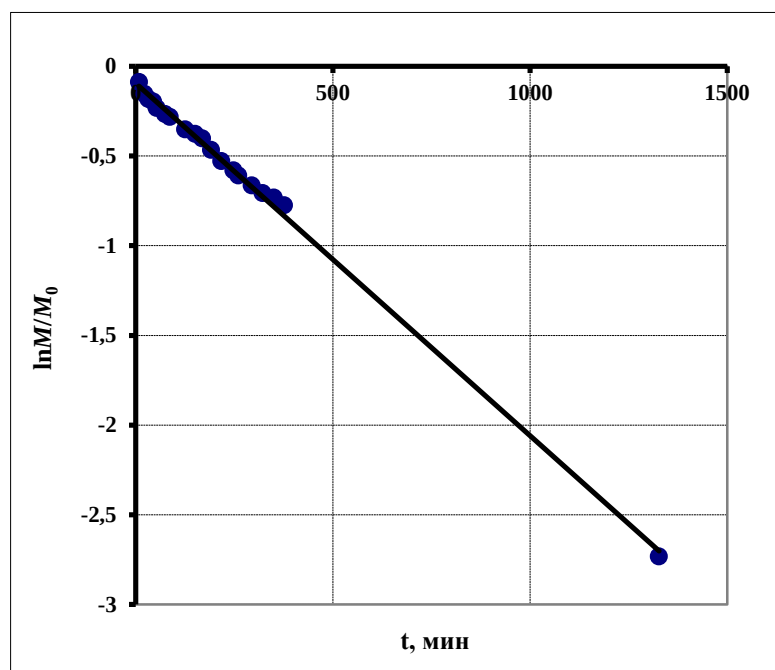


Рис. 1.6. Логарифмическая анаморфоза кинетической кривой полимеризации ГФП в присутствии пероксида перфторполиэфира при $P = 8.8$ кбар и $T = 170$ °С.

1.4.4 Полимеризация ГФБ и ДГФБ.

Ионная полимеризация гексафторбутадиена-1,3 в среде толуола и тетрагидрофурана (ТГФ) протекает при 60°С с инициатором CsF [14].

Полученный полимер ГФБ - нерастворимый, белый продукт, разлагающийся при температуре от 360°C и выше, имеет полиеновое строение. Радиационная полимеризация ГФБ протекает при облучении ГФБ γ -лучами или электронами высоких энергий по механизмам 1,2- и 1,4-присоединения, образуется твердый полимер с молекулярной массой, равной примерно 5000 [15]. С увеличением продолжительности полимеризации молекулярный вес и выход полимера увеличиваются.

В некоторых работах исследовалась полимеризация ГФБ при высоком давлении. Получен эластичный полимер ГФБ белого цвета с высоким выходом при 60-65° С и 16 кбар за 20 часов [16]. При увеличении давления, температуры и концентрации свободнорадикального инициатора повышается вероятность разложения с образованием углерода и других продуктов. При снижении концентрации используемого инициатора и температуры реакции, при увеличении давления возрастает молекулярный вес.

В статье [17] сообщается о полимеризации гексафторбутадиена-1,3 при высоком давлении в присутствии свободнорадикальных инициаторов. На рис.1.7 и рис.1.8 даны зависимости скорости полимеризации от давления и температуры.

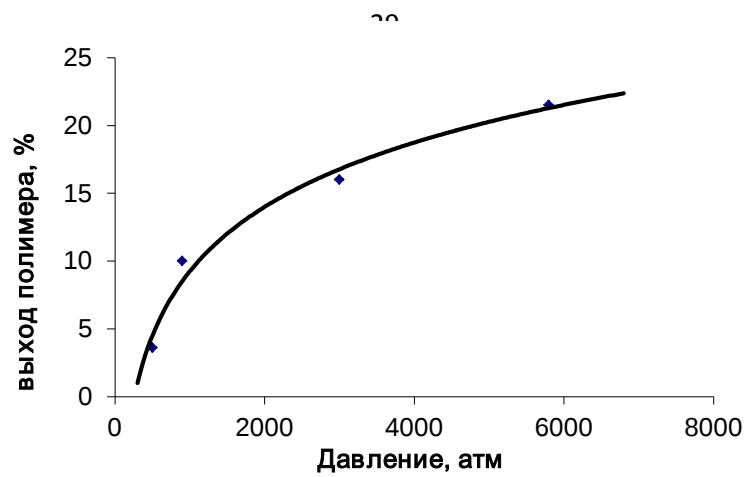


Рис. 1.7 Влияние давления на скорость полимеризации ГФБ при 130С

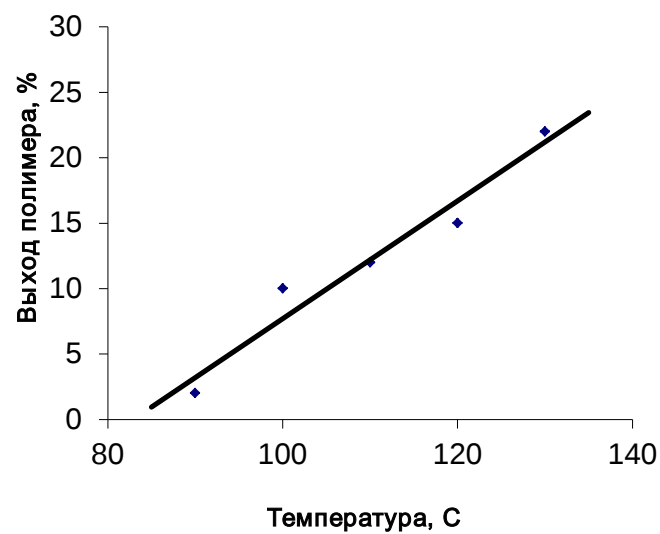
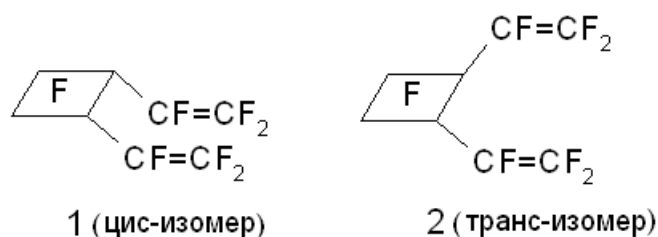


Рис. 1.8 Зависимость скорости полимеризации ГФБ от температуры

Также ПГФБ получен термической полимеризацией при 4 кбар и $T=180^{\circ}\text{C}$, выход составлял 26 %.

При высоких давлениях и определенных значениях температур ГФБ способен превращаться в димер [18], давая продукты следующей структуры:



В таблице 1.6 даны выходы димеров и их соотношения при разных давлениях и температурах.

Таблица 1.6.

Выходы димеров и их соотношений в опытах с ГФБ при разных давлениях и температурах.

<i>T, K</i>	<i>P, кбар</i>	<i>t, час</i>	<i>Выходы продуктов %</i>		<i>Соотношение димеров 1 / 2</i>
			<i>Димер 1</i>	<i>Димер 2</i>	
361	5,3	10	18,8	18,2	0,98
361	8,8	6,5	25,8	26,0	1,01
361	8,8	10	35,4	35,1	0,99
390	8,8	3	30,0	31,0 [#]	1,02
380	10,6	3	44,2	44,7	1,01
380	10,6	10	24,1	25,5 [#]	1,06

[#] - остальное тримеры и полимер.

Димеры ГФБ способны полимеризоваться при высоких давлениях. В таблице 1.7 даны выходы полимера ДГФБ при разных температурах и давлениях.

Таблица 1.7

Выходы полимера ДГФБ при разных температурах и давлениях

<i>мономер</i>	<i>инициатор</i>	<i>Давление</i>	<i>T °C</i>	<i>время</i>	<i>выход% полимера</i>
----------------	------------------	-----------------	-------------	--------------	------------------------

		<i>МПа</i>		<i>час</i>	
димеры ГФБ	т-БП	1500	140	23	42
ДГФБ	пероксид ПТФЭ	1000	180	24	93

На рис. 1.9 дан ИК_спектр полимера, полученного из ДГФБ.

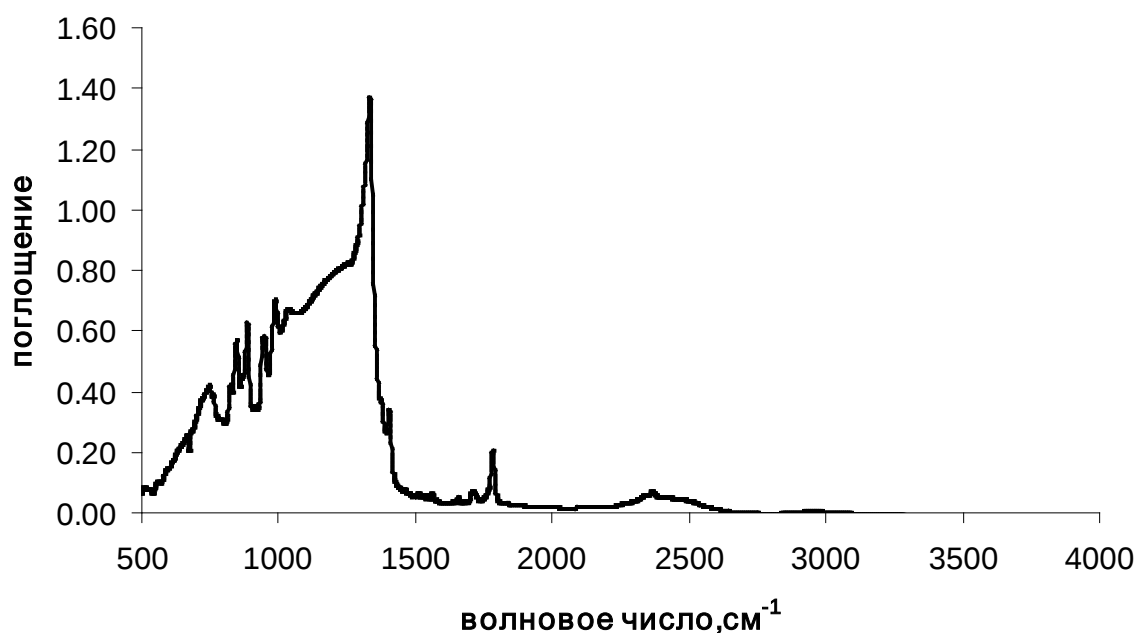


Рис.1.9 ИК-спектр полимера, полученного из димеров гексафторбутадиена-1,3.

1.4.5 Термическая полимеризация ПФМВЭ при высоких давлениях.

Результаты исследования термической полимеризации ПФМВЭ даны в статьях [3],[19]. Термическая полимеризация ПФМВЭ была проведена при давлениях от 3 до 15 кбар и температурах от 120 до 200 °С. Получен прозрачный, эластичный, термостабильный, растворимый в перфторированных растворителях полимер, с выходом до 95 % и вязкостью до 2,5 дл/г, показатель преломления полимера ПФМВЭ 1,32. Полимеризация сопровождалась димеризацией. Установлено, что при 8,8 кбар полимеризация прекращается при 190-200°С. Скорость полимеризации ПФМВЭ растет с повышением температуры (до достижения предельной температуры

полимеризации) и давления, а вязкость растет с давлением и падает с повышением температуры. Строение полимера установили с помощью ЯМР¹⁹ F- спектроскопии. Также были найдены кинетические и термодинамические параметры ($T_{\text{пред.}}=180^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{act}}=-27 \text{ см}^3/\text{моль}$, $E_{\text{act}}=76 \text{ кДж/моль}$). На рис. 1.10 показан ЯМР спектр полученного полимера. В спектре полученного полимера сигналы соответствуют группе OCF_3 (-53 м.д.), группе CF_2 (-110-116 м.д.), группе CF (-130-136 м.д.).

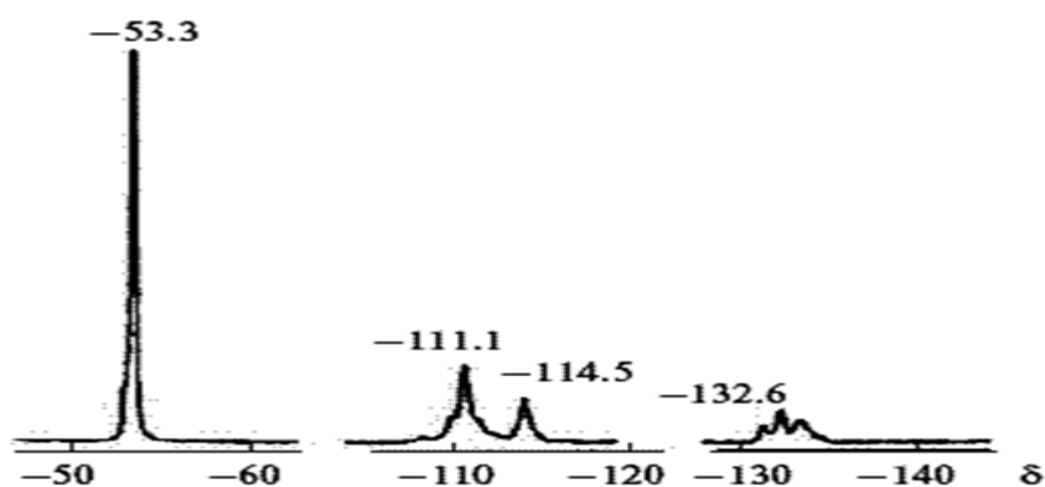


Рис. 1.10. ЯМР-спектр полимера ПФМВЭ.

Зависимость логарифма начальной скорости от давления показана на рис. 1.11.



Рис. 1.11 Зависимость $\text{Ln}W_0$ от давления.

1.4.6 Полимеризация 3,3,3-трифторпропена

3,3,3-трифторпропен под давлением легче полимеризуется, чем гексафторпропен. 3,3,3-трифторпропен полимеризовали при давлении до 5000 атм с помощью инициирования γ -облучением [20]. В таблице 1.8 приведены зависимости скорости полимеризации 3,3,3-трифторпропилена и его характеристической вязкости от корня квадратного из мощности облучения.

Таблица 1.8.

Полимеризация 3,3,3-трифторпропена. Зависимость скорости и характеристической вязкости от корня квадратного из мощности облучения.

$P, \text{ атм}$	$T, ^\circ\text{C}$	$I^{1/2}, \text{ рад/ч}$	$10^3 R_p, \text{ ч}^{-1}$	$[\eta], \text{ дл/г}$	$\overline{M}_v \cdot 10^{-6}$
1820	25	37	1.04	0.35	0.25
		90	3.0	0.23	0.12
5060	25	39	11.4	1.28	2.8
		90	27	0.88	1.4
5060	68	39	35	1.18	2.4
		90	80	1.06	2.0

Молекулярная масса увеличивается с повышением давления и уменьшается с возрастанием температуры. Скорость полимеризации пропорциональна квадратному корню из интенсивности γ -облучения.

Установлено уравнение, связывающее характеристическую вязкость раствора политрифторпропена в ацетоне при 29.6 $^\circ\text{C}$ и его средневязкостную молекулярную массу:

$$[\eta] = 4.2 \cdot 10^{-4} \overline{M}_v^{0.54}$$

Данное уравнение позволяет вычислить только средневязкостную молекулярную массу. Авторы предполагают, что $\overline{M}_v / \overline{M}_n = 1.8$. Поэтому можно

считать, что обрыв полимерных радикалов происходит передачей цепи или диспропорционированием.

Было вычислено отношение константы передачи цепи на мономер к константе роста.

Зависимость скорости полимеризации 3,3,3-трифторпропилена от давления показана на рисунке 1.12.

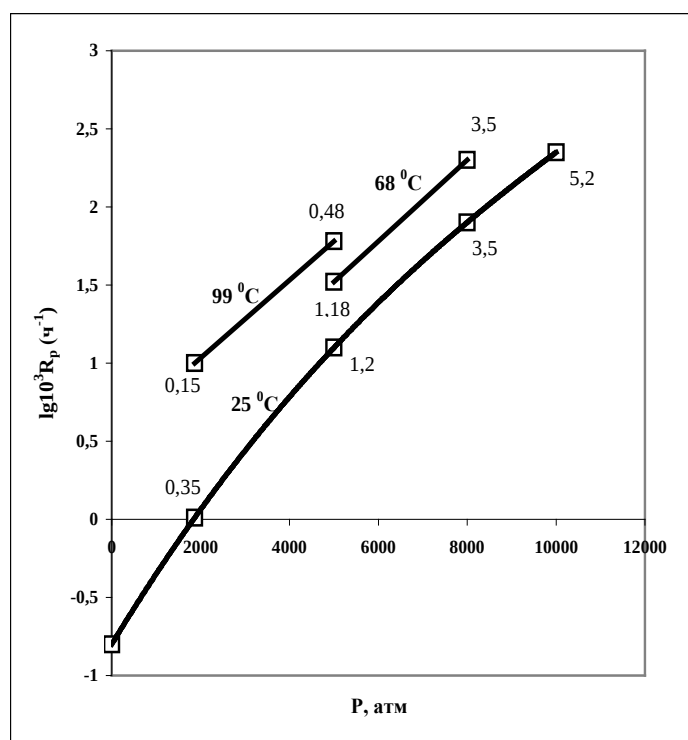


Рис. 1.12. Зависимость скорости γ -инициируемой полимеризации 3,3,3-трифторпропилена от давления.

Мощность облучения 1.5 крад/ч. Характеристические вязкости (дл/г) полученного полимера в ацетоне даны на каждой точке рисунка.

1.4.7 Полимеризация 2,3,3,3-тетрафторпропена

В статье [21] докладывается о полимеризации 2,3,3,3-тетрафторпропена. Скорость полимеризации в отсутствие инициирования γ -облучением менее 10^{-3} %/ч при $T=22$ °C и $P=5000$ атм. В тех же условиях скорость полимеризации,

инициированной γ -облучением, намного выше и образование полимер проходит легко. [20]

На рис. 1.13 даны кривые, зависимости скорости полимеризации от давления разных образцов при $T=22^\circ\text{C}$.

На рис. 1.13 видно, что с увеличением скорости полимеризации растет характеристическая вязкость. Скорость возрастает при увеличении температуры и равна корню квадратному из интенсивности облучения, следовательно полимеризация протекает по свободнорадикальному механизму.

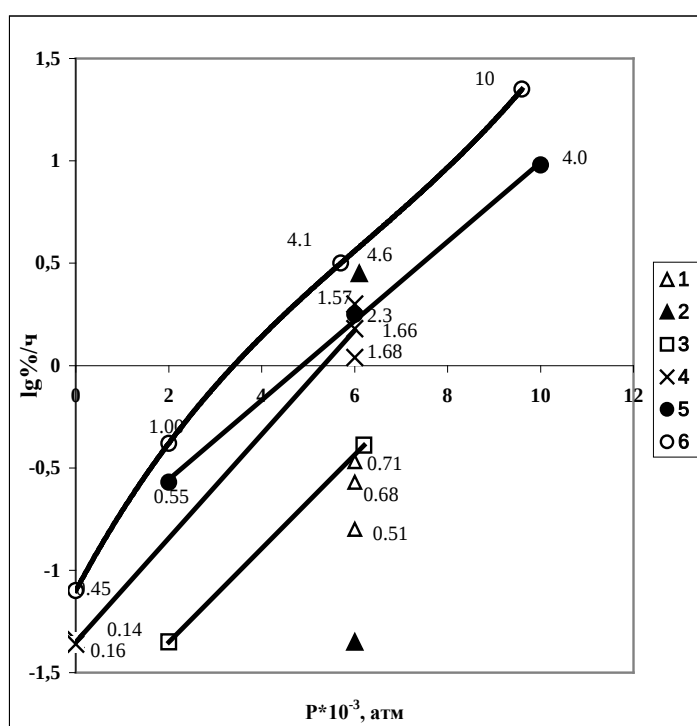


Рис. 1.13. Скорости полимеризации 2,3,3,3-тетрафтопропилена при высоком давлении и γ -облучении.

1 – полимеризация с метиллитием после обработки натрием; 2 – полимеризация с магнием; 3 – реакция с метиллитием; 4 – реакция с метиллитием после хроматографической очистки; 5 – реакция с цинком; 6 – реакция с магнием после хроматографической очистки. Характеристические вязкости (дл/г) полученного полимера представлены на каждой точке рисунка.

Сначала провели полимеризацию 2,3,3,3-тетрафторпропена с цинком (5, рис. 1.13). Мономер содержал 5 % гептафторпропана. Получен полимер с высокой характеристической вязкостью. Установлено, что гептафторпропан не является ингибитором полимеризации и передатчиком цепи. С магнием полимеризация протекала медленно (2, рис. 1.3). При очистке мономера на хроматографической колонке полимеризация прошла быстрее в два раза. (6, рис. 1.13). Скорость полимеризации и молекулярный вес были выше, чем при полимеризации с цинком.

Чтобы увеличить выход полимера и исключить дополнительную очистку фторпропена на хроматографе, провели полимеризацию с метиллитием. Но реакция шла медленно (3, рис. 1.13). При очистке на хроматографе реакция прошла быстрее, но медленно, по сравнению с реакцией с магнием. При $P = 6100$ атм скорость полимеризации осталась той же. Образец исследовался аналитической хроматографией. В результате обнаружен 3,3,3-трифторпропилен, замедлявший полимеризацию. Но скорость полимеризации очищенного натрием 2,3,3,3-тетрафторпропилена была низкой, и получен низкомолекулярный продукт (1, рис. 1.13). Поэтому с целью увеличить скорость полимеризации и вязкость фторпропилен снова очистили на хроматографе.

Объем активации равен $-13 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 2000-9800 атм, а энтальпия - 4 ккал/моль при 9200 атм.

1.4.8. Полимеризация 3,3,4,4,5,5,5-гептафторпентена-1

γ -инициированную полимеризацию 3,3,4,4,5,5,5-гептафторпентена-1, провели при высоком давлении. [22] Параллельно провели и изучили сополимеризацию этого мономера с тетрафторэтиленом. [23] Заметили, что полимеризация пентена протекает в течение некоторого времени после прекращения излучения. Также пентен выше 13000 атм переходит в твердое состояние, в результате скорость полимеризации падает. Впоследствии, это явление изучалось [24].

Замерзание пентена происходит при $T=24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=13800\text{ атм}$. Замечено, что без облучения полимеризация при $24-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ не идет. При γ -облучении полимер без труда получается при $P=13800\text{ атм}$ и полностью растворяется в мономере.

Зависимость скорости полимеризации от давления дается на рис.1.14.

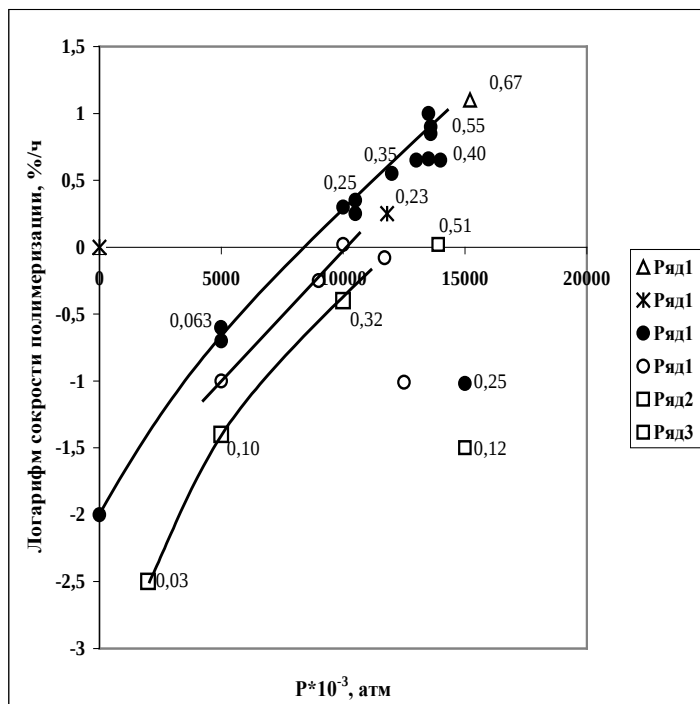


Рис. 1.14. Зависимость скорости полимеризации 3,3,4,4,5,5,5-гептафторпентена-1 от давления.

3 – $22\text{ }^{\circ}\text{C}$, 38000 рад/ч; 1 – $22\text{ }^{\circ}\text{C}$, 38000 рад/ч, 20 мол.% CH_3CHCF_2 ; 4 – $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 38000 рад/ч; 2 – $22\text{ }^{\circ}\text{C}$, 38000 рад/ч, 20 мол.% CH_3CHCF_2 ; 5 – $22\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20000 рад/ч. Характеристические вязкости (дл/г) полученного полимера даны на каждой точке.

Добавка 1,1-дифторэтана препятствует замерзанию мономера.

При $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ линии при разных интенсивностях излучения параллельны, значит, скорости различаются на одно и то же значение для каждого давления, которое составляет 4.4-5.8 в интервале давлений от 5000 до 13000 атм. С повышением температуры возрастает скорость полимеризации и уменьшается характеристическая вязкость.

Полимеризация 3,3,4,4,5,5,5-гептафторпентена-1 протекает по свободнорадикальному механизму и скорость реакции пропорциональна квадратному корню из интенсивности излучения.

Объем активации равен – 11 см³/моль, энтальпия активации равна 6.5 ккал/моль (P=5000 атм). Энергия активации составляет 11.5 ккал/моль при P=5000 атм и T=22 °C.

1.4.9. Полимеризация цис- и транс-1,3,3,3-тетрафторпропилена

Полимеризация цис- и транс-1,3,3,3-тетрафторпропена при высоких давлениях, инициированная γ -облучением, описана в работе. [25]

На рис. 1.15 даны зависимости логарифмов скоростей полимеризации цис- и транс-1,3,3,3-тетрафторпропилена от давления при мощности облучения, равной 1000 рад/ч.

Конверсия находилась в интервале значений от 0.2 до 16 %. Полимеризация ускоряется с давлением, если мономер не замерзает. Если транс-изомер очищен лишь дистилляцией, то скорость его полимеризации в 10 раз больше, чем на рис. 1.15. за счет примеси 2,3,3,3-тетрафторпропилена.

Из рис. 1.15 видно, что скорость полимеризации цис-изомера в два раза больше, чем транс-изомера. При проведении совместной полимеризации этих изомеров (доля цис-изомера в исходной смеси 44.3 %) при 10000 атм, 10⁵ рад/моль и 21 °C было выявлено, что идет предпочтительное присоединение цис-изомера (выход полимера составлял 19 %).

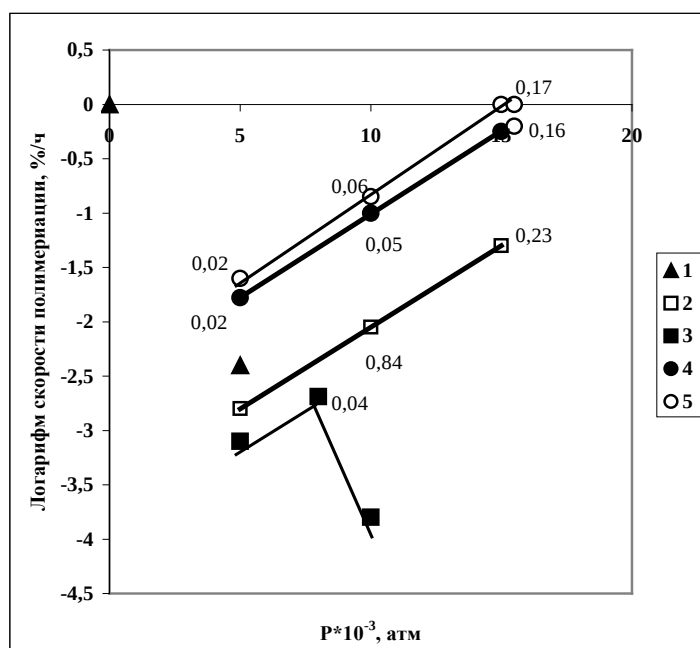


Рис. 1.15. Зависимость логарифма скоростей полимеризации цис- и транс-1,3,3,3-тетрафторпропилена от давления при 1000 рад/ч.

2 – цис, 21 °С; 5 – цис, 100 °С; 3 – транс, 21 °С; 1 – транс, 60 °С; 4 – транс, 100 °С. Характеристические вязкости (дл/г) полученного полимера даны на каждой точке рисунка.

Механизм полимеризация цис- и транс- 1,3,3,3-тетрафторпропилена свободнорадикальный, полимеризация ускоряется с температурой, ее скорость равна квадратному корню из интенсивности излучения.

Объем активации рассчитали из логарифмической зависимости скорости полимеризации от давления при $T = \text{const}$.

$\Delta V^\ddagger = -11 \text{ см}^3/\text{моль}$ при $T = 100^\circ\text{C}$ для обоих изомеров и $\Delta V^\ddagger = -9 \text{ см}^3/\text{моль}$ для цис-изомера и $\Delta V^\ddagger = -6 \text{ см}^3/\text{моль}$ для транс-изомера при $T = 21^\circ\text{C}$.

1.4.10. Сополимеризация перфторпропена и трифторхлорэтилена

Сополимеризация перфторпропена и трифторхлорэтилена при высоких давлениях изучена в работе [26].

Эксперименты проводили при давлениях до 15 кбар и температурах до 423 К. Сополимеризацию инициировали кислородом, введенным в реакционную смесь в размере 0.1%. Из-за высокой реакционной способности ТФХЭ брали концентрацию ТФХЭ в исходной смеси меньше 50%мол.

Опыты выполняли на баростате. ГФП и ТФХЭ перегнали на вакуумной установке, затем перевели в нужных количествах в калиброванный баллон, из которого полученную смесь перемораживали в стеклянную ампулу. Реактором служила тефлоновая ампула, которую заполняли полученной смесью при температуре -50°C в присутствии аргона. Длительность опыта зависела от состава реакционной смеси и составляла от 1 часа до 24 часов. Сополимеризацию проводили до глубины не более 10%. Состав сополимеров рассчитывали по количеству хлора в полученных продуктах. Его определяли элементным анализом.

На рис 1.16 представлены кривые: состав исходной смеси— состав сополимера.

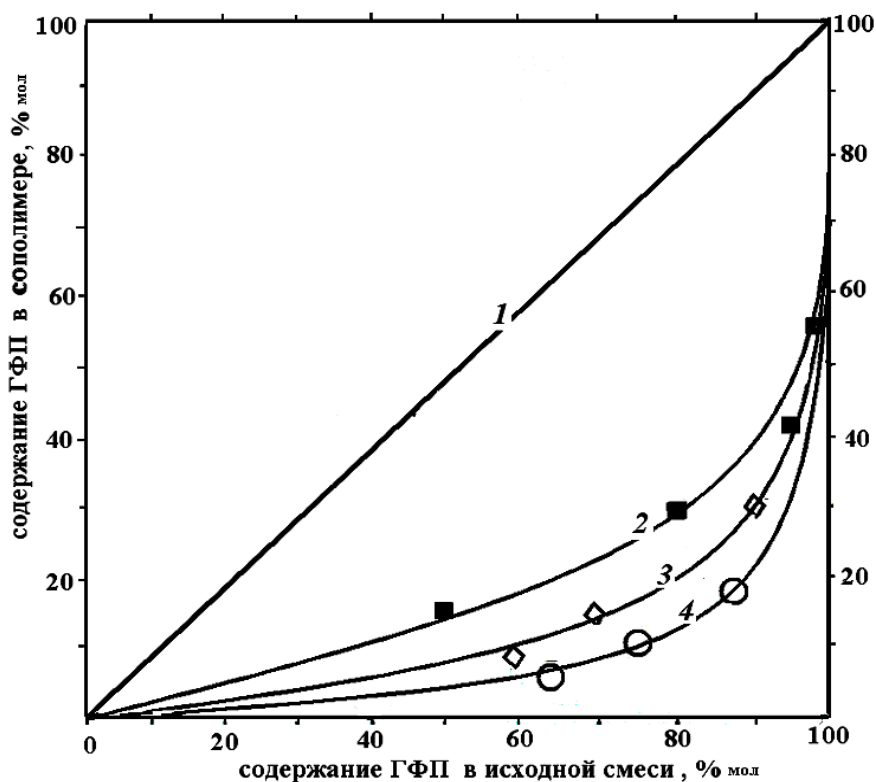


Рис.1.16 Кривые состав исходной смеси—состав сополимера для сополимеризации ГФП и ТФХЭ.

1. $r_1=r_2$; 2. 10кбар, 150°C ($r_2 = 6$, $r_1 = 0.0075$); 3. 6кбар 120°C ($r_2 =15$, $r_1 = 0.007$); 4, 10кбар, 80°C ($r_2 =30$, $r_1= 0.0065$)

Для вычисления констант сополимеризации применили уравнение Фейнмана-Росса :

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$$

где $F = M_1/M_2$, а $f = m_1/m_2$, $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2=k_{22}/k_{21}$, где k_{11} и k_{22} -константы роста полимерной цепи ГФП и ТФХЭ, соответственно

Вычисленные константы r_1 и r_2 даны в таблице 1.9.

Таблица 1.9

Константы сополимеризации ГФП и ТФХЭ при различных условиях

<i>P,</i> <i>кбар</i>	<i>T, K</i>	<i>r₁</i>	<i>r₂</i>
10	353	0.0065	30±3
15	353	0.007	18±2
6	393	0.007	15±2
10	423	0.007	6±1

Видно, что константа сополимеризации r_2 уменьшается при росте температуры и давления. Это может быть связано только большим, в отличие от константы k_{22} , увеличением константы k_{21} , которая характеризует взаимодействие радикала, имеющего в конце трифторхлорэтилен, с молекулой перфторпропена. Значит, $\Delta V_{21}^{\pm} > \Delta V_{21}^{\pm}$, а $\Delta E_{21} > \Delta E_{11}$

Из данных таблицы 1.9 были рассчитаны разница между объемами активации для константы r_2 при 353 К: $\Delta\Delta V_{r_2}^{\neq} \sim -3 \text{ см}^3/\text{моль}$, и разница между энергиями активации при 10кбар: $\Delta\Delta E_{r_2}^{\neq} = 28 \text{ кДж/моль}$.

Сополимеры с большим мольным содержанием ТФХЭ не растворимы в большинстве растворителей. Большинство полученных сополимеров растворяется в перфторбензоле.

Вязкость растворов сополимеров, полученных при 6 кбар и 393 К из смеси состава ГФП/ТФХЭ = 50/50, равна 0,22дл/г, а состава 80/20 равна 0,14 дл/г. С возрастанием количества перфторпропиленовых звеньев в сополимере ММ сополимера снижается.

На рис.1.17 даны термогравитограммы, полученные для образцов сополимеров. Видно, что термостойкость сополимеров падает с возрастанием содержания звеньев перфторпропилена.

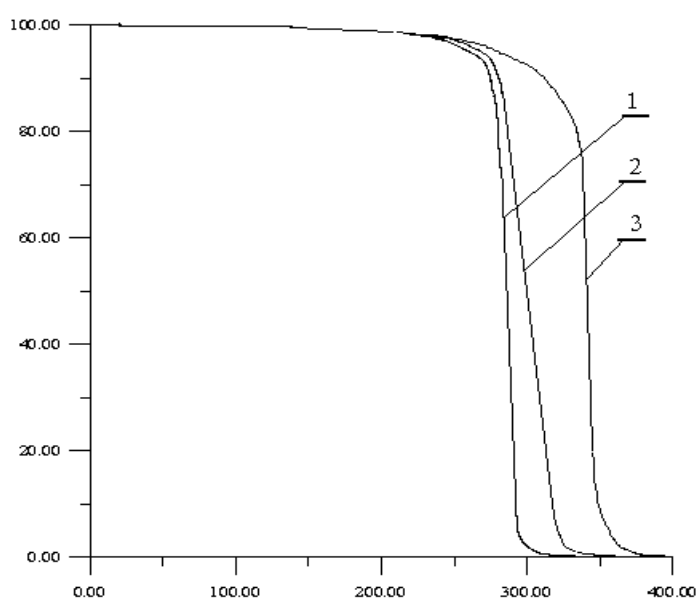


Рис.1.17 Термогравитограмма сополимеров и полимеров. 1-полигексафторпропилен 2-сополимер ГФП и ТФХЭ 3-политрифторхлорэтилен.

1.4.11. Радиационная полимеризация перфторпропилвинилового эфира

Радиационная полимеризация перфторпропилвинилового эфира подробно рассмотрена в статье [27]. Полимеризацию проводили путем облучения мономера γ -излучением, для чего использовали ^{60}Co . Продукты реакции представляли собой высоковязкое масло. Условия реакции и результаты полимеризации приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10.

Результаты полимеризации ПФПВЭ под действием γ -излучения. T_{D5} – температура потери 5% веса, пропорциональна молекулярному весу продукта

<i>Доза (кГр)</i>	<i>Конверсия, %</i>	<i>Выход, %</i>	<i>T_{D5} (°C)</i>
10	2.4	2.1	-
30	50.9	4.2	-
100	-	12.0	-
160	55.9	16.5	-
250	66.1	23.1	144
500	96.2	40.6	169
1000	96.6	49.2	165
2000	-	72.9	156
3000	-	81.7	144
7400	-	80.2	130

T_{D5} , которую определяли термогравиметрическим анализом, растет с увеличением дозы облучения, достигая максимального значения при 1000 кГр, начинает падать. На рис. 1.18 приведен ЯМР ^{13}C – спектр ПФПВЭ (а) и ЯМР ^{13}C – спектр полученного продукта (б).

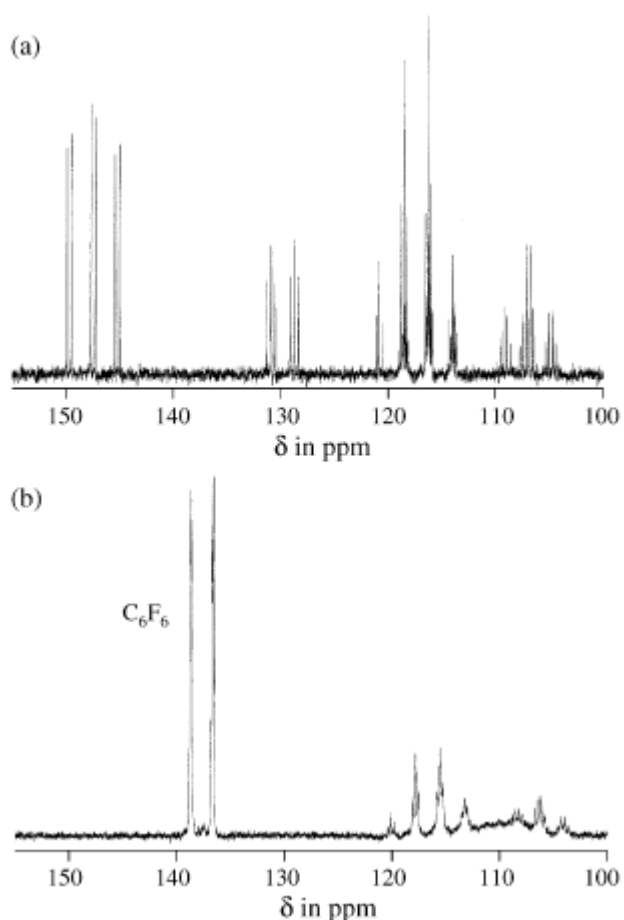


Рис.1.18. ЯМР ^{13}C – спектр ПФПВЭ (а) и ЯМР ^{13}C – спектр полученного продукта (b).

Пики при 130 и при 148 ppm указывают на содержание $\text{CF}_2=\text{CF}$ - групп. Видно, что в ЯМР ^{13}C – спектре полученного продукта они не присутствуют, в отличие от ЯМР ^{13}C – спектра ПФПВЭ. Это означает, что реакция между $\text{CF}_2=\text{CF}$ - группами имела место быть.

На рис. 1.19. изображены ИК спектры: (а) сополимера тетрафторэтилена и ПФПВЭ, (b) ПФПВЭ, (с) продукта, полученного при дозе облучения 2000 кГр.

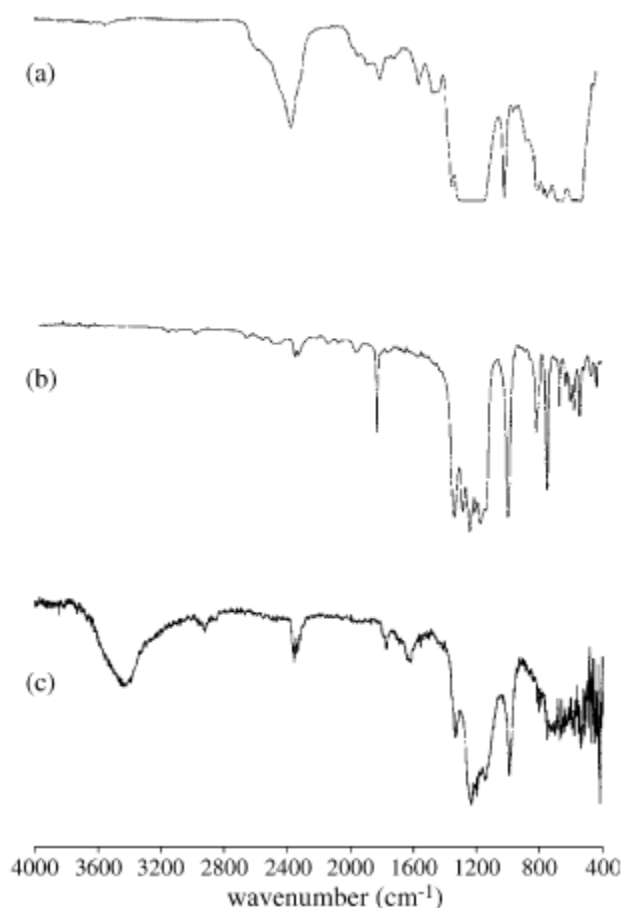
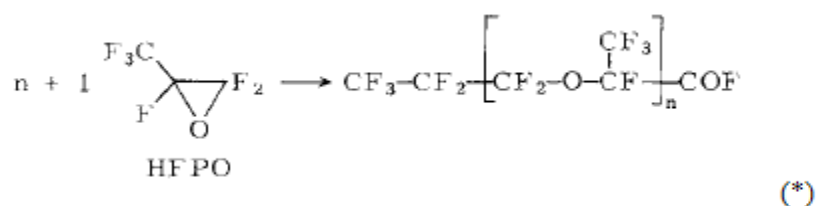


Рис. 1.19. ИК спектр: (a) сополимера тетрафторэтилена и ПФПВЭ, (b) ПФПВЭ, (c) продукта, полученного при дозе облучения 2000 кГр.

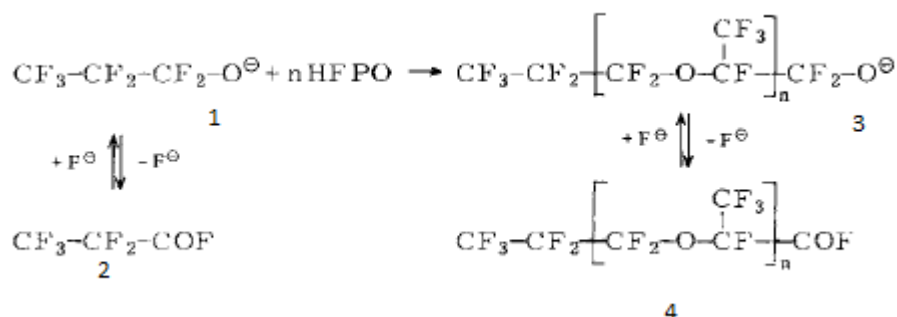
Сигнал около 1750 см^{-1} , свидетельствующий о наличии $\text{CF}_2=\text{CF}$ - группы, отсутствует в спектре полимера. Пик при 933 см^{-1} указывает на OC_3F_7 группу, по сравнению с таковой у сополимера ПФПВЭ и ТФЭ. Пик при 3400 см^{-1} может указывать на карбоксильную группу, возникшую при гидролизе фторангидридной группы, которая, в свою очередь, образовалась из-за радикальной миграции.

1.4.12. Олигомеризация и полимеризация оксида гескафторпропена

Олигомеризация и полимеризация оксида ГФП подробно рассмотрены в статье [28]. Оксид ГФП может быть превращен в олигомеры, имеющие общую формулу (*), где n может иметь значения от 1 до более 100.



Иницирированная олигомеризация сопровождается изомеризацией оксида ГФП во фторангидрид перфторпропионовой кислоты.



Перфторпропоксид-ион 1, который находится в равновесии с фторангидридом перфторпропионовой кислоты 2, атакует одну молекулу оксида ГФП, образуется алкоксид 3 (n=1), который затем продолжает реагировать таким же образом (n>1) или формирует фторангидрид 4 (n=1) после отщепления одного фторид иона.

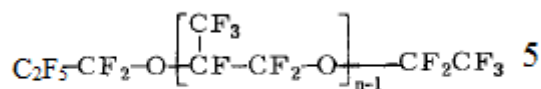
Таблица 1.11.

Степень олигомеризации оксида ГФП при использовании различных каталитических систем

<i>Катализатор</i>	<i>n в * (Выход)</i>
CsF/тетраглим	> 33 (≥85%)
AgNO ₃ /ацетонитрил, пропионитрил	1(86%), 2(3%)
KF/полиэтилен гликоль/глим	1 (49%), 2 (17%)
(Me ₂ N) ₃ PF ₂ /диглим	1 (12%), 2 (30%), 3 (17%)
(Me ₂ N) ₂ CF ₂ /диглим	1 (7%), 2 (59%), 3 (45%)

Олигомер оксида ГФП 4, n=8-100, после обработки фторирующими агентами (элементарный фтор, фторид алюминия, фторид сурьмы) дает

химически и термически стабильные жидкости различных констант с необычными электрическими и акустическими свойствами. Инертные жидкости типа 5 используются в химической промышленности.



1.5 Мембраны на основе перфторполимеров

Использованию перфторполимеров в качестве газоразделительных мембранных материалов изначально мешал тот факт, что ранние полимеры, такие как политетрафторэтилен, были полукристаллическими, что приводит к относительно низким газопроницаемостям, нерастворимости, невозможности их методами покрытия, используемыми в индустрии мембран [29]. Ситуация изменилась в 1980-х и 1990-х годах с развитием аморфных, растворимых стеклообразных перфторполимеров, доступных под торговыми названиями Teflon® AF (DuPont)[30, 31], Cytop (Asahi Glass)[32], and Hyflon® AD (Solvay) [33, 34]. За последние 25 лет газотранспортные свойства этих полимеров были широко изучены [35-45]. В работе показано, что эти перфторполимеры имеют какие-то необычные транспортные свойства. Например, сорбция углеводородных газов и паров в перфторполимерах является аномально низкой, и не может быть объяснена теорией регулярных растворов или современными моделями растворимости, основанными на официальных уравнениях [46-48]. Эта особенность используется для разработки композиционных мембран, устойчивых к пластификации, индуцированной воздействием углеводородного пара, пластификация оказывает пагубное влияние на условную производительность мембраны [49-51]. Устойчивость этих мембран также использовалась в основанных на мембранах, растворимых, дегидратированных покрытиях [52-54]. Другие интересные особенности мембран из перфторполимеров: низкая сорбция H₂S,

которая ответственна за беспрецедентные $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ селективности [55], низкая растворимость H_2 , которая генерирует уникальные He/H_2 селективности [56, 57], и относительно высокие H_2/CH_4 селективности, обусловленные эффектами растворимости [46]. Недавно [58], Робсон пересмотрел так называемый верхний предел отношения для мембранных разделений, который он первоначально описал в своей важной работе 1991 года [59]. Он отметил, что в случаях, когда были значительные сдвиги в верхней позиции отношения за последние 17 лет, они были во многом из-за новых данных о перфторированных полимерах [58]. Анализ компромиссных данных предложил, что исключительная производительность перфторированных полимеров была обусловлена, в основном, из-за их уникальных селективностей растворимости. По поводу позиции верхней границы доступных на рынке, аморфных перфторполимеров для нескольких пар газов, Робсон отметил, что “возможно, даже лучшие результаты могут быть достигнуты с подробным исследованием свойств и строения, включая дополнительные фторсодержащие мономеры” [58].

В таблице 1.12 представлены химические структуры и соответствующие свойства тефлона AF, Cytop и Nuflon AD. Эти перфторполимеры представляют собой сополимеры перфтордиоксоланового кольца

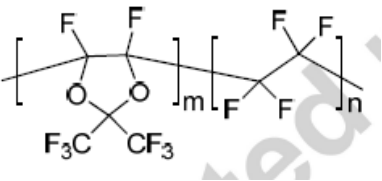
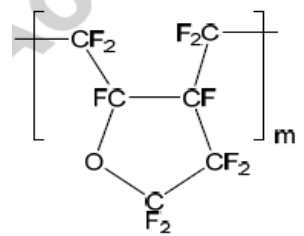
и тетрафторэтилена (тефлон AF и Nuflon AD) или циклический перфторированный гомополимер (Cytop).

ТФЭ добавляется в состав сополимеров с целью повышения технологичности и снижения газопроницаемости и увеличения размера селективности в тефлоне AF и Nuflon AD. Разница между проницаемостями тефлона

AF 2400 (наиболее проницаемый полимер) и Cytop (наименее проницаемый), составляет около двух порядков величин проницаемости азота. По сравнению с обычными стеклообразными полимерами, используемых для создания мембран для разделения газов, таких как полисульфон, перфторполимеры имеют более высокие проницаемости, но низкие селективности.

Таблица 1.12.

Химические формулы, температуры стеклования, коэффициенты проницаемости азота, O_2/N_2 селективности тефлона AF, Cytop и Hyflon AD.

Полимер	Химическая формула	T_g (°C)	Коэффициент проницаемости азота (Баррер)	O_2/N_2 селективности
тефлон AF		240	480	2
Cytop		108	5	3,2
Hyflon AD		134	24	2,9

Paul и Chiou [60] рассмотрели проводимость газов в сухом Nafion® (сополимер ТФЭ и сульфонированного перфторвинилового эфира) и нашли более высокие проницаемости и селективности, по сравнению с полимерами-углеводородами, для некоторых пар газов (He/CH_4 , He/H_2 , and N_2/CH_4). Nemser и Roman [35] исследовали проницаемости газов перфтордиоксоланового полимера, синтезированного DuPont в 1960-х. Они нашли, что этот полимер менее проницаем, чем тефлон AF. Prabhakar и др. [61] исследовали перфторированный эластичный сополимер ТФЭ и ПФМВЭ и нашли необычайно низкие растворимости газообразных углеводородов. Тот же сополимер исследовали Merkel и Тоу и нашли, что CO_2/H_2S селективность этого сополимера сравнима с CO_2/H_2S селективностью полимеров-углеводородов. Белов и др. [62] исследовали

свойства полигексафторпропилена и его сополимера с ПФМВЭ и нашли, что газотранспортные свойства этих материалов подобны таковым тефлона AF1600. В работе [63] были исследованы свойства мембран из сополимеров перфтор- (2-метилтен -4,5 –диметил -1,3-диоксолан) (I) и перфтор-(2-метилтен -1,3-диоксолан) (II).

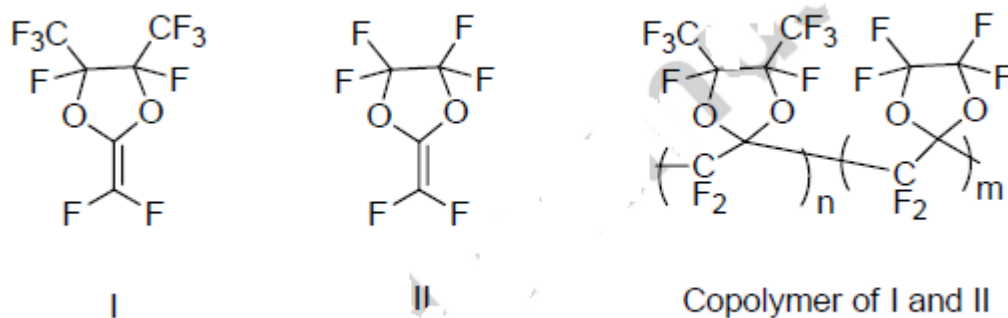


Рис. 1.20. Химические формулы мономеров I, II, и сополимера I и II.

На рис. 1.20 показаны химические формулы мономеров I, II, и сополимера I и II. Сополимеризация I и II была проведена в объеме и в растворе гексафторбензола. В качестве инициатора использовался перфторированный пероксид бензоила. Сополимеры химически и термически стабильны. Температура разложения (T_d) на воздухе превышает 380°C . В таблице 1.13 приведены состав сополимеров, их T_g и указано, растворимы ли полученные сополимеры в гексафторбензоле.

Таблица 1.13.

Состав сополимеров, T_g и растворимость.

Полимер	Мольный % мономера		T_g ($^\circ\text{C}$)	Растворимость в гексафторбензоле
	I	II		
A	100	0	165	растворим
B	74	26	155	растворим
C	58	42	145	растворим

D	43	57	125	растворим
E	20	80	106	не растворим
F	0	100	228	не растворим

Мембраны были изготовлены из растворимых сополимеров В, С, D. Проницаемости газов и селективности пар газов для мембран из разных перфторполимеров даны в таблице 1.14.

Таблица 1.14.

Проницаемости газов и селективности пар газов для мембран из разных перфторполимеров

Полимер, из которого изготовлена мембрана	Проницаемость				Селективность			
	N ₂	H ₂	He	CO ₂	N ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	CO ₂ /CH ₄
тефлон AF	2700	10,500	10,500	13,000	1,2	4,6	4,6	5,7
Nyflon AD	180	1700	2600	1,300	2,4	23	35	18
Сутор	18	290	790	150	3,0	48	130	25
Сополимер В	54	820	1400	390	3,2	48	82	23
Сополимер С	41	700	1250	330	4,2	72	130	34
Сополимер D	29	700	1400	260	5,3	130	260	47

ГЛАВА 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Техника и методы эксперимента

ПФПВЭ (фирма ПИМ) из стального баллона дозировался в калиброванный стеклянный баллон вакуумной установки (рис. 2.1), очищался от присутствующих в нем газов методом неоднократного перемораживания и затем в необходимых

количества намораживался в стеклянные ампулы. Если нужно было провести полимеризацию в присутствии инициатора, то в стеклянную ампулу предварительно вводили раствор инициатора в перфтортолуоле. В качестве инициатора использовался пероксид перфторированной п-толуиловой кислоты, который синтезировался по методу⁵.

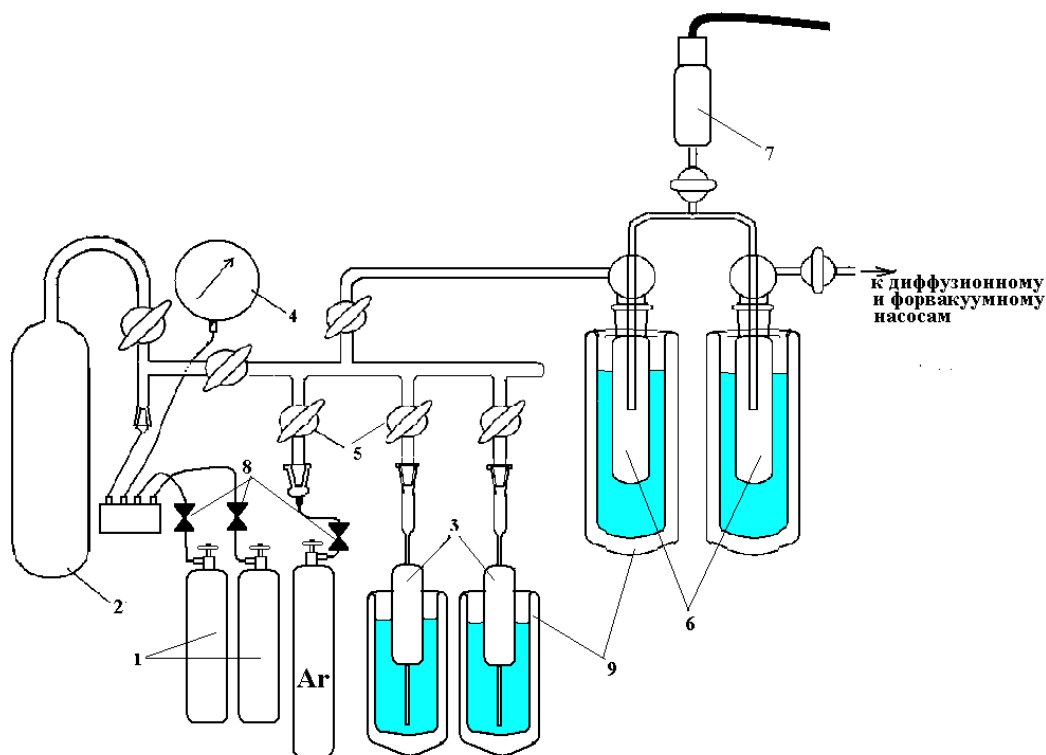


Рис. 2.1. Вакуумная установка для очистки фтормономера и заполнения ампул.

1 - баллоны с фтормономерами; 2 - калиброванный стеклянный баллон; 3 - ампулы с конденсированным мономером; 4 - вакуумметр кл.0.35; 5 - вакуумные краны; 6 – ловушки; 7 - манометрическая лампа; 8 - вентили тонкой регулировки; 9 - сосуды Дьюара с жидким азотом.

ПФПВЭ из стеклянной ампулы в атмосфере аргона переводили во фторопластовую ампулу, находящуюся в блоке высокого давления. Использовали фторопластовые ампулы объемом 2 мл. На блок высокого давления надевали электропечь, нагрев которой регулировался с помощью электронного терморегулятора, температуру измеряли посредством термопары хромель-копель. Для обеспечения герметичности реакционного объема

применялся набор уплотнительных дисков: антиэкструзионное стальное кольцо треугольного сечения, диск из отожженной красной меди, фторопласт-4. Блок закрывали поршнями с уплотнением и ставили в баростат (рис.2.2).

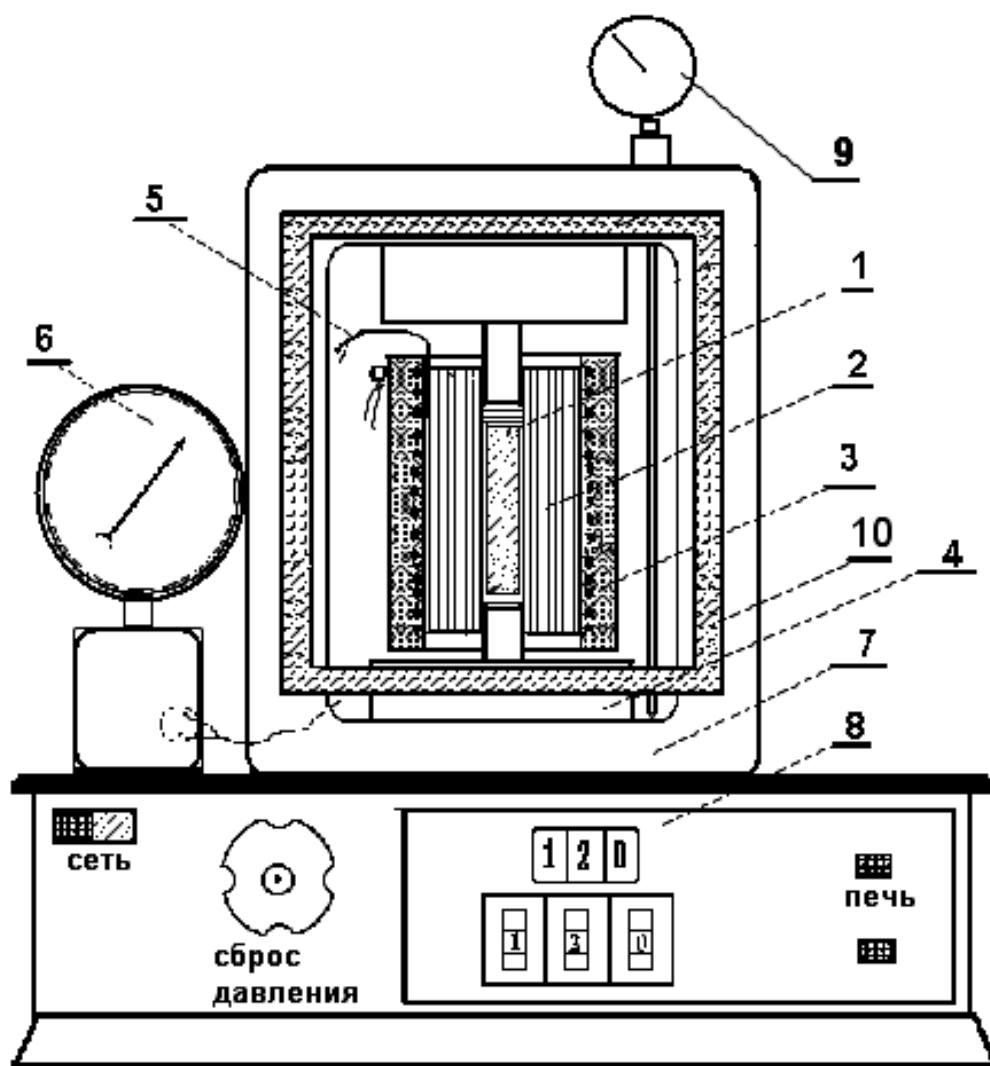


Рис.2.2 Прибор "Баростат" для проведения полимеризации при высоких давлениях.

1- Фторопластовый сосуд с мономером, 2- блок высокого давления, 3- электрическая печь, 4-поршень прессы, 5-термопара хромель-копель, 6-образцовый манометр, 7-рама баростата, 8-регулятор температуры, 9-индикатор, 10-Стеклянная дверца.

В приборе конструкции цилиндр-поршень, которым является "Баростат"/рис.2.2/ давление $[P]$ рассчитывают по уравнению,

$$P = P_{\text{ман}} * S_{\text{пор}} / S_{\text{шт}} \quad /1/$$

(где $P_{\text{ман}}$ и P - давление в цилиндре пресса и в блоке высокого давления, $S_{\text{пор}}$ -и $S_{\text{шт}}$ - площади поршня пресса и штока высокого давления, соответственно. Реальное давление P_p внутри блока высокого давления отличается от теоретического P из-за трения. При этом P_p при поднятии давления больше, а при сбросе давления – меньше теоретического.

Для расчета реального давления баростат калибровали по фазовым переходам толуола и ацетона, давления фазовых переходов которых точно известны из литературы для толуола $P_{\text{пл}} = 843$ МПа, при 25°C и ацетона $P_{\text{пл}} = 880$ МПа при 22°C . Фазовый переход фиксировали по излому на кривой $P_{\text{ман}} - H$, где $P_{\text{ман}}$ -давление по манометру, а H -смещение поршня, измеренное с точностью 0,01мм (рис.2.3).

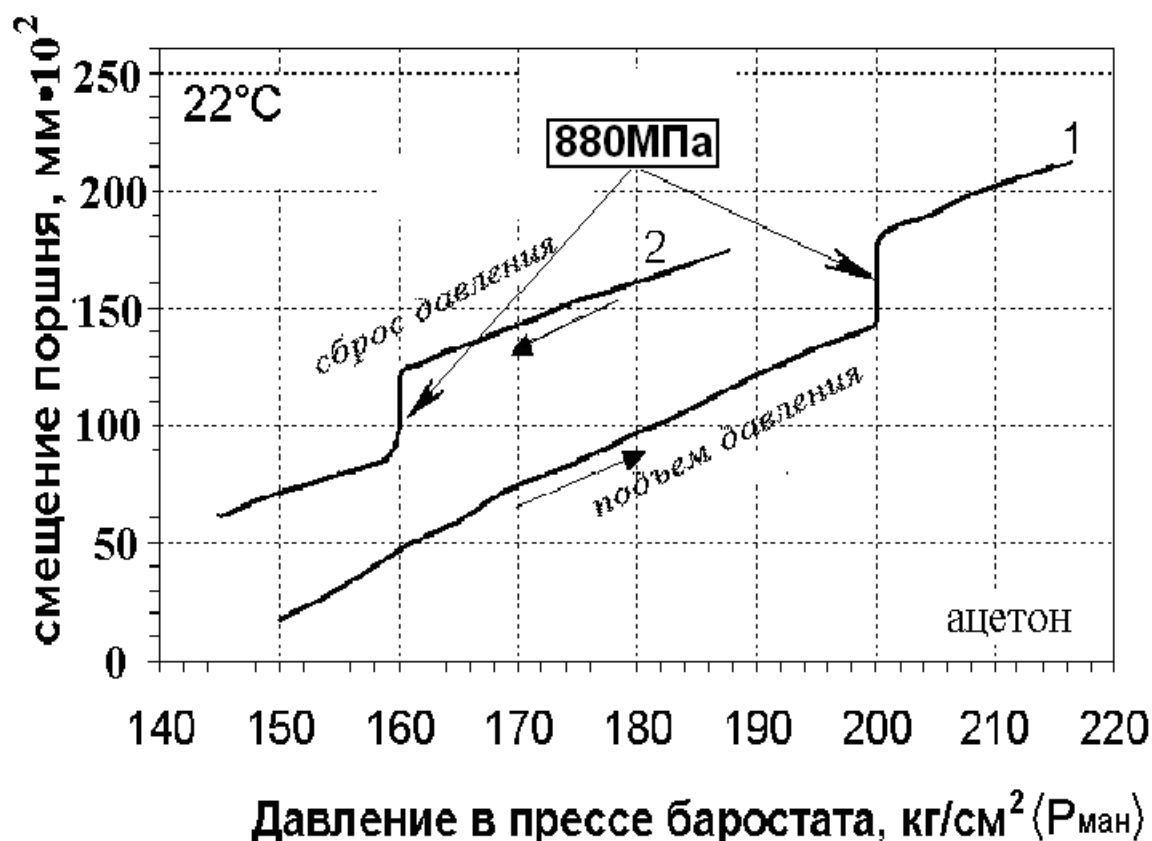


Рис. 2.3 Фазовые переходы ацетона: жидкость - твердое тело при сжатии (1) и твердое тело – жидкость (2) при снижении давления.

Из данных рис 2.3 видно, что при подъеме давления замерзание ацетона происходит при более высоком давлении, чем при сбросе давления, что как указывалось выше связано с трением в уплотнениях поршня.

В экспериментах, выполненных в диссертационной работе, работали всегда в режиме движения поршня внутрь реакционного сосуда.

В итоге калибровок было найдена связь между давлением, рассчитанным по формуле, и реальным давлением в блоке высокого давления. Были найдены формулы и построены графики (рис. 2.4) для определения давления внутри реактора:

$$P_{\text{ист}} = 0,88 P$$

Ошибка воспроизведения давления в реакционном сосуда составляла $\pm 20 \text{ МПа}$ при 1000 МПа , и $\pm 10 \text{ МПа}$ при 400 МПа .

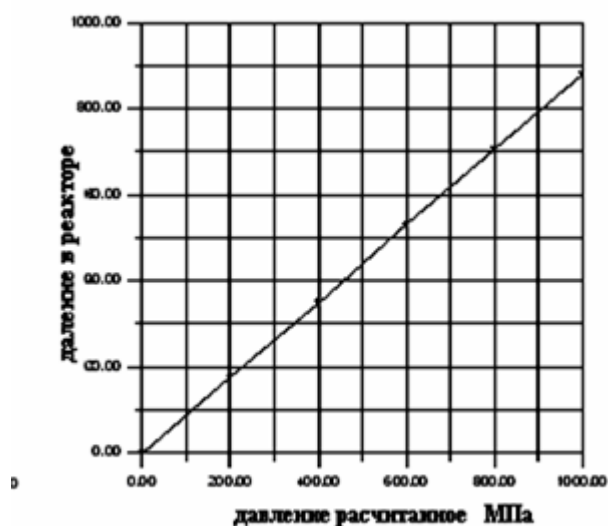


Рис.2.4 Связь между давлением, рассчитанным по формуле, и реальным давлением в блоке высокого давления.

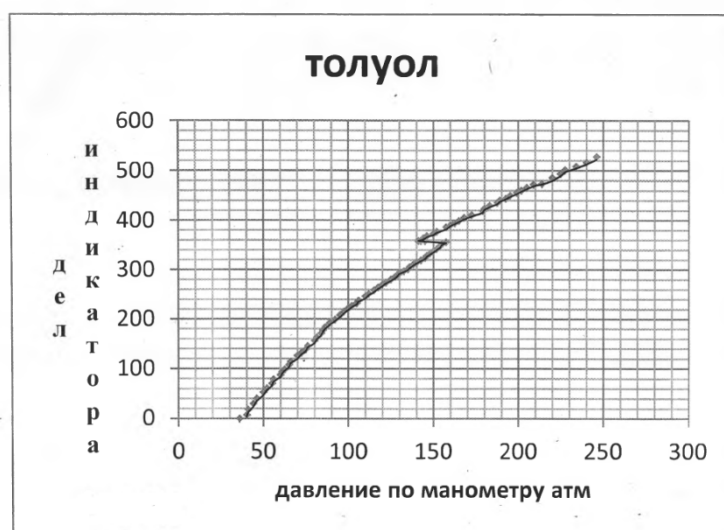


Рис. 2.5 Фазовые переходы толуола: жидкость - твердое тело при сжатии.

Эксперименты выполнялись при давлениях 2,67-12 кбар в интервале температур 50-200°C. Характеристическая вязкость измерялась в растворителе карбогал в вискозиметре Убеллоде. Кинетика реакции снималась путем измерения смещения поршня с помощью часового индикатора или потенциометрического датчика линейных перемещений точностью 0,01 мм. В последнем случае запись смещения поршня фиксировалась на компьютере.

После опыта блок снова охлаждался, реакционная смесь выгружалась из блока, переводилась на вакуумную установку, летучая часть улавливалась, а полученный полимер выдерживался на вакуумной установке (10^{-3} - 10^{-4} тор, 100°C) до постоянного веса. Полимер и летучие продукты анализировались методами ГЖХ, ИК-, ЯМР- F^{19} - и рентгеноскопии.

Используемые в данной работе перфторированные жидкости: мономер ПФПВЭ, а также растворители карбогал, перфторбензол и перфтортолуол, предварительно перегонялись на ректификационной колонке эффективностью 20 т.т.

Молекулярный вес (ММ) полимеров рассчитывался, исходя из значений характеристической вязкости, как в работе [2] по формуле

$$[\eta] = 3.8 \cdot 10^{-4} (150 DP_v)^{0.55}$$

Где η – характеристическая вязкость, а DP – степень полимеризации. Температуру стеклования полимера ПФПВЭ измеряли методом ДСК.

Скорость реакции должна быть такой, чтобы разогрев смеси за счет тепла реакции не превышал ошибок термостатирования. Сделаем расчет максимальных скоростей термической полимеризации при выбранном диаметре реакционного сосуда 14 мм на примере полимеризации ПФПВЭ при разных давлениях. Перепад температур между стенками и центром круглого стержня бесконечной длины радиуса r_0 при объемном тепловыделении выражается известным из теории теплопроводности [64] уравнением:

$$\Delta t_{\max} = q_v * (r_0)^2 / 4\lambda,$$

где q_v – количество тепла, выделяемое в единице объема вещества в единицу времени, λ – коэффициент теплопроводности. В случае реакции полимеризации

$$q_v = \frac{dM}{dt} * Q$$

где $\frac{dM}{dt}$ – скорость, а Q – теплота полимеризации.

$$\Delta t_{\max} = \frac{dM}{dt} * \frac{Q * r_0^2}{4\lambda}$$

Для ПФПВЭ $r_0 = 0,7$ см, $\lambda \approx 0,14 * 10^{-3}$ кал/см*с*град (для перфторированных жидкостей $\lambda \approx 0,14 * 10^{-3}$ кал/см*с*град). Примем $\Delta t_{\max} = 1^\circ\text{C}$, $\Delta t_{\text{средн}} = 0,5^\circ\text{C}$ т.е. перегрев примерно равен ошибке термостатирования. $[M] = 7,5$ моль/л.

$$\frac{dM}{dt} \max = \frac{\Delta t * 4\lambda}{Q * r_0^2}$$

Рассчитанные максимальные скорости термической полимеризации при разных давлениях приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Значения $\frac{dM}{dt}_{\max}$ при разных давлениях

P, МПа	Q, ккал/моль	$\frac{dM}{dt}_{\max}$ моль/л*с	$\frac{dM}{dt}_{\max}$ %/мин
5280	10,1	0,000113154	0,090
7040	12,3	$9,29152 \cdot 10^{-5}$	0,074
8800	14,2	$8,0482 \cdot 10^{-5}$	0,064
10560	16	$7,143 \cdot 10^{-5}$	0,057

Опыты по исследованию газотранспортных свойств проводились на барометрической установке «Баротрон», где определялись коэффициенты проницаемости (P) и диффузии (D) различных газов (He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄).

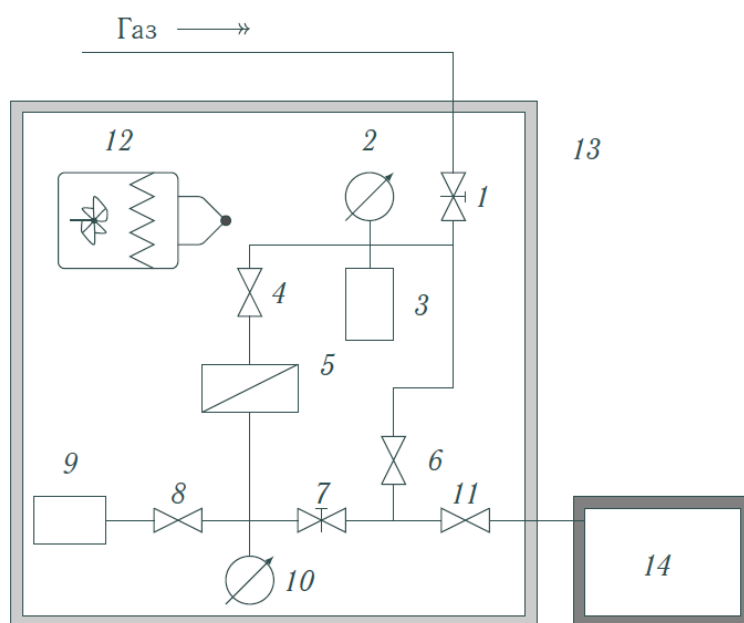


Рис. 2.6. Принципиальная схема барометрической установки «Баротрон»:
1,4,6,7,8,11 – клапаны; 2,10 – датчики давления; 3,9 – ёмкости с калиброванными

объёмами; 12,13 – воздушный термостат с сопутствующими элементами; 14 – система вакуумирования.

ГЛАВА 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор диапазона давлений и температур. Задачей начальных исследований полимеризации ПФПВЭ было определить области давлений и температур, оптимальные для экспериментов, проведенных при различных типах инициирования, и, кроме того, определить структуру и основные свойства получаемых полимеров.

Выбор инициатора. Перфторированный алкил пероксид имеет период полураспада десятки минут.

Пероксид перфторбензойной кислоты плохо растворим, лучшей растворимостью, как было установлено, обладает пероксид перфтортолуиловой кислоты и этот пероксид был синтезирован и использован при изучении полимеризации ПФПВЭ при высоких давлениях.

3.1. 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 [27].

В патенте [65] сообщалось, что при выдержке ПФПВЭ в течение 20 часов под давлением 18 кбар при 20°C в присутствии инициатора N_2F_2 образуется полимер с

выходом 62%, имеющий характеристическую вязкость 0,25. Однако данные о составе или строении полученного полимера в патенте не приводятся. По нашим измерениям в указанных условиях (18 кбар и 20 °С) реакционная смесь должна находиться в твердом состоянии. Однако эта особенность эксперимента в патенте не комментируется.

В работах [66],[67], [68], [69]сообщалось, что в области давлений 300 - 1200МПа и температур от 50°С до 180°С ПФПВЭ полимеризуется как в присутствии радикального инициатора пероксида перфтор п-толуиловой кислоты, так и термически, давая высокомолекулярный полимер с выходом свыше 80%. Характеристическая вязкость полимера может достигать 0,8 дл/г. Для получения воспроизводимых кинетических результатов, мономер для исследования кинетики и механизма полимеризации не должен содержать даже следов кислорода, в противном случае скорость полимеризации и характеристическая вязкость резко снижаются. Строение полученного полимера исследовали методами ИК-, ЯМР- F^{19} -, рентгено- и оптической спектроскопии. Результаты исследования приведены на рис. 3.1, 3.2, 3.3, 3.4.

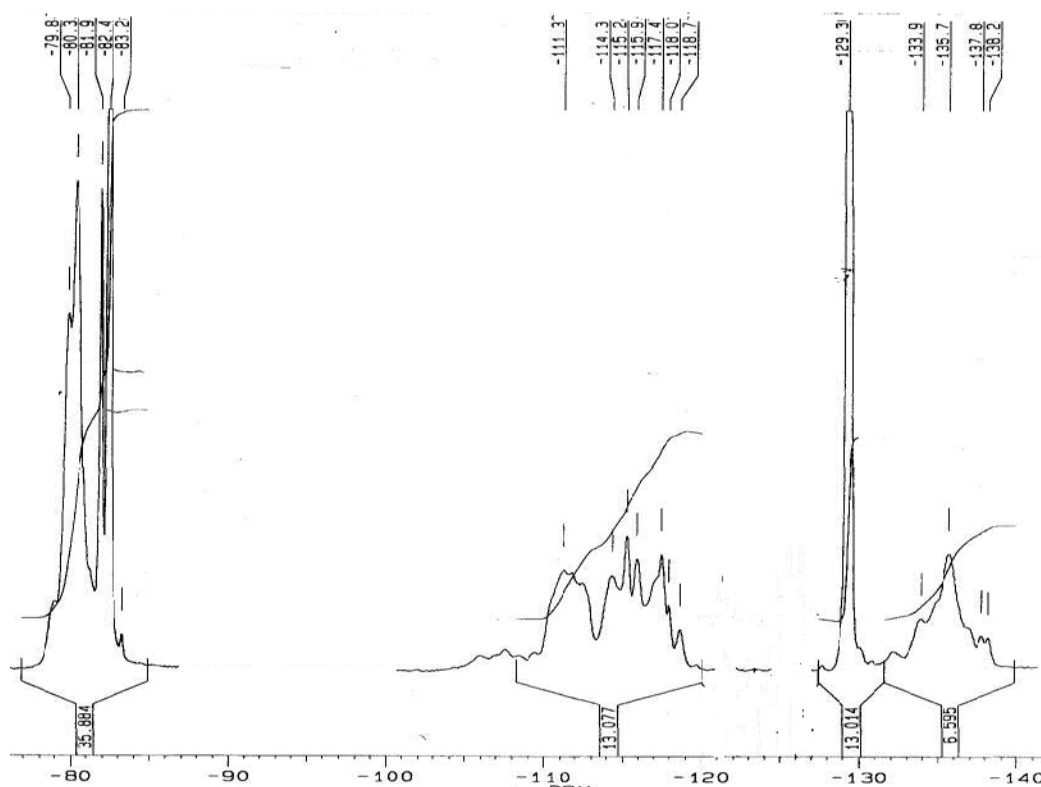


Рис. 3.1. ЯМР ^{19}F – спектр полиперфторпропилвинилового эфира. Полимер получен с инициатором при 8,8 кбар, 80 °С.

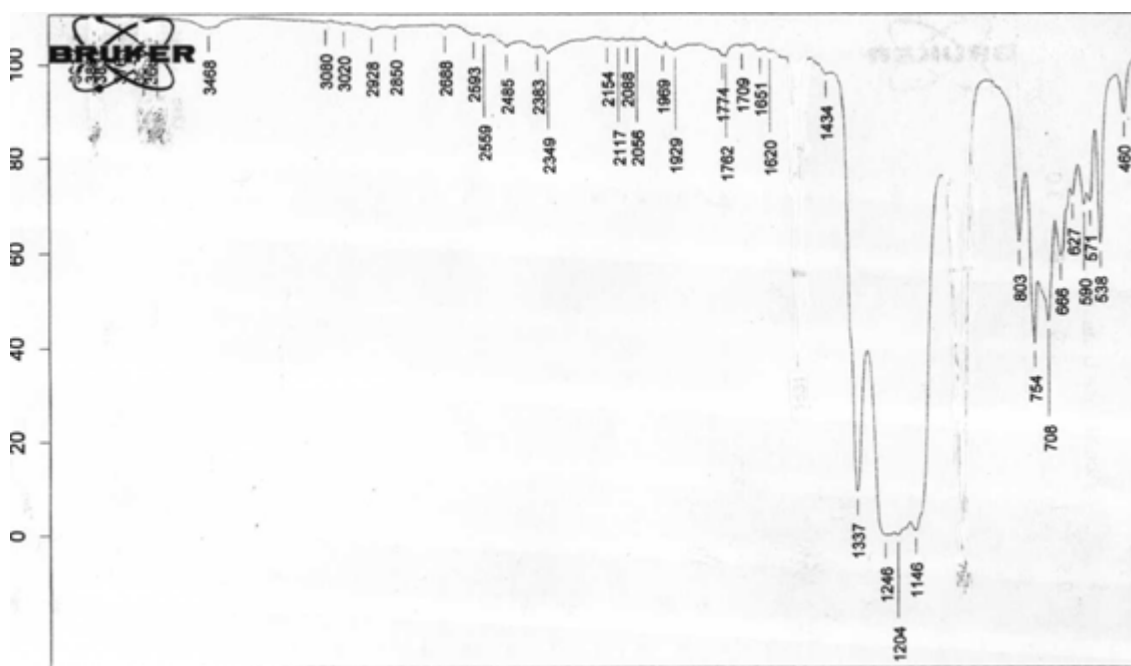
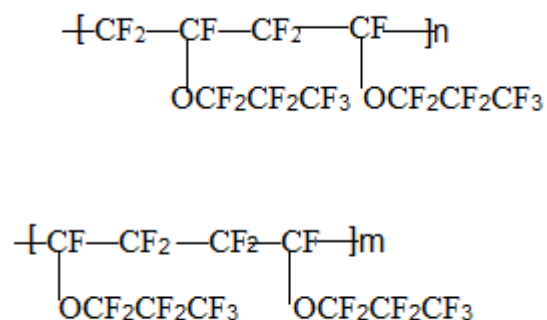


Рис. 3.2. ИК – спектр полиперфторпропилвинилового эфира. Полимер получен с инициатором при 8,8 кбар, 80 °С.

В спектре ЯМР ^{19}F полученного полимера (рис. 3.1) 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»[66], [68].

По данным ЯМР- спектра можно заключить, что 40-50% полимерной цепи состоит из звеньев, образованных голова к голове и голова к хвосту, и строение полимера можно описать формулами:



В ИК-спектре полученного полимера перфторпропилвинилового эфира (рис.3.2) 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.

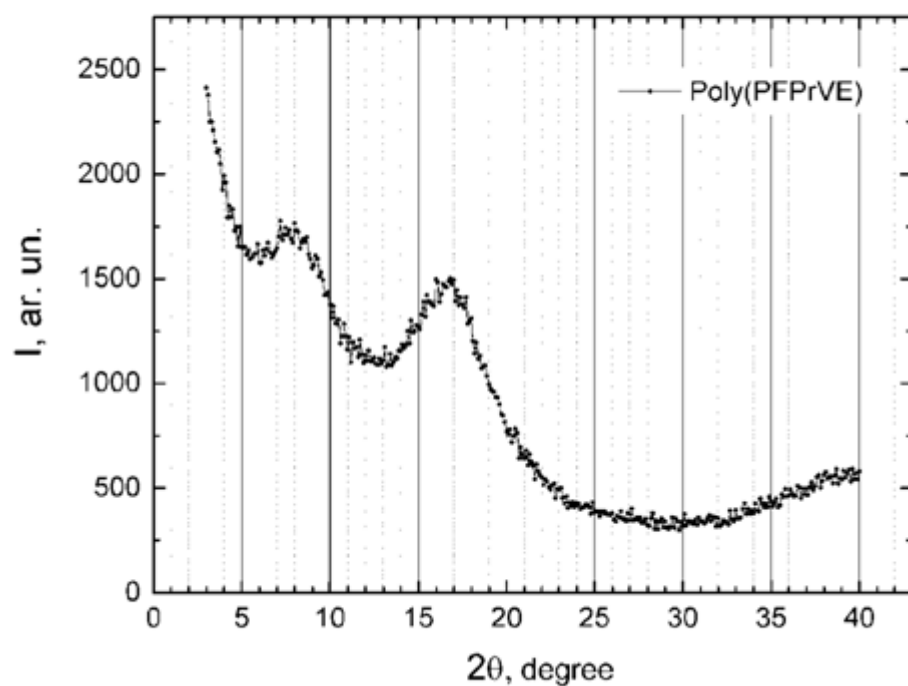


Рис. 3.3. Рентгеновский спектр полимера перфторпропилвинилового эфира.

На рис. 3.3 представлена рентгенограмма полимера перфторпропилвинилового эфира, которая состоит из размытых пиков, что свидетельствует о рентгеноаморфном строении полимера.

В продуктах реакции также обнаружен димер, количество которого составляет примерно 3%.

3.2. 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 373К протекает радикальная полимеризация ПФПВЭ, не возможная при обычных условиях [66],[67], [68], [69]. Выход полимера может достигать 95%, а вязкость – 0,78 дл/г (табл.3.1).

Таблица 3.1

Выходы и характеристические вязкости полимера ПФПВЭ, полученного при разных температурах, давлениях, и концентрациях инициатора, начальные скорости радикальной полимеризации ПФПВЭ при разных температурах, давлениях и концентрациях инициатора.

Опыт	P, кбар	T, К	t, час	I*10², Моль/л	Выход, %	η, дл/г	W₀, %/мин	DP
1	10,56	323	68,48	0,12	40	0,37	0,009529	1808,824
2	10,56	338	19,87	0,12	78,7	0,78	0,0854	7019,277
3	10,56	343	6,3	0,12	81,9	0,73	0,1599	6222,718
4	10,56	348	6,7	0,12	87,7	0,71	0,255	5916,225
5	10,56	353	3,03	0,12	96,7	0,68	0,7114	5469,59
6	10,56	358	3,05	0,12	31,7	0,305	1,021	1273,056
7	10,56	363	0,73	0,12	3,3	0,08	2,8965	111,7126
8	10,56	368	0,7	0,12	3	0,062	4,1889	70,28013
9	10,56	373	0,7	0,12	2,7	0,05	7,58	47,53078

10	7,04	368	5,67	0,12	2	0,06	0,38	66,21263
11	7,04	363	6,25	0,12	3	0,074	0,6967	96,94863
12	7,04	358	7,37	0,12	26,7	0,25	0,506	886,8078
13	7,04	353	7,02	0,12	83,3	0,59	0,3043	4225,239
14	7,04	348	7,4	0,12	66,3	0,623	0,1765	4664,724
15	7,04	343	21,55	0,12	73,8	0,63	0,0959	4760,457
16	7,04	338	30	0,12	70	0,643	0,05	4940,566
17	2,64	353	22,7	0,12	45	0,301	0,089	1242,863
18	4,4	353	22,8	0,12	57	0,411	0,1429	2189,668
19	6,16	353	7,03	0,12	89	0,58	0,2474	4095,935
20	7,92	353	6,05	0,12	77,9	0,629	0,352941	4746,727
21	9,68	353	5,95	0,12	95,2	0,66	0,5257	5180,624
22	8,8	353	5,67	0,094	85,7	0,65	0,4353	5038,793
23	8,8	353	3,77	0,35	78	0,587	0,883	4186,258
24	8,8	353	1,7	0,892	39	0,36	1,458	1720,922
25	8,8	353	3	0,287	84,4	0,59	0,712	4225,239
26	8,8	353	19,32	0,0844	84,1	0,6504	0,295	5044,432
27	8,8	353	20,75	0,0498	86,6	0,671	0,179	5338,682
28	8,8	338	21,25	0,12	83,3	0,69	0,0329	5616,715

Вид кинетических кривых зависит от условий опыта. При повышении концентрации инициатора или температуры кривые принимают S-образную форму. При более низких температурах и концентрациях инициатора вид кривых

напоминает кривые 1 порядка (рис. 3.6). Изменение формы кривых можно объяснить гель-эффектом.

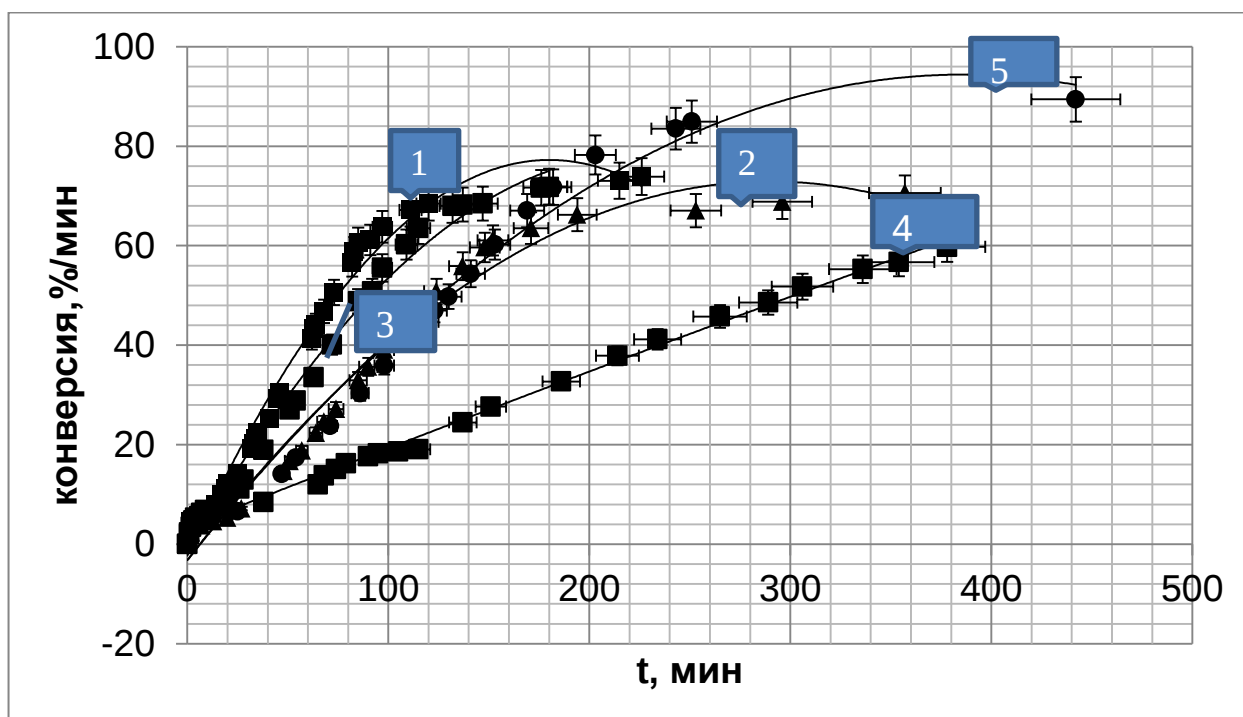


Рис. 3.4 Кинетические кривые полимеризации ПФПВЭ при разных температурах, давлениях и концентрациях инициатора.

1- $P=8,8$ кбар, $T=353$ К, $I=0,35 \cdot 10^{-2}$ моль/л,

$$Q = -0,0025t^2 + 0,8833t - 2,3118, W_0 = 0,8833 \text{ \%/мин}$$

2- $P=9,68$ кбар, $T=353$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л,

$$Q = -0,0009t^2 + 0,5257t - 3,2575, W_0 = 0,5257 \text{ \%/мин}$$

3- $P=8,8$ кбар, $T=353$ К, $I=0,287 \cdot 10^{-2}$ моль/л,

$$Q = -0,0016t^2 + 0,7129t - 1,8807, W_0 = 0,7129 \text{ \%/мин}$$

4- $P=10,56$ кбар, $T=343$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л,

$$Q = -0,00002t^2 + 0,1599t + 3,4878, W_0 = 0,1599 \text{ \%/мин}$$

5- $P=7,04$ кбар, $T=358$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л,

$$Q = -0,0007t^2 + 0,506t - 3,1901, W_0 = 0,506 \text{ \%/мин.}$$

При значительном уменьшении температуры вид кривой напоминает кривую 0 порядка (рис. 3.5).

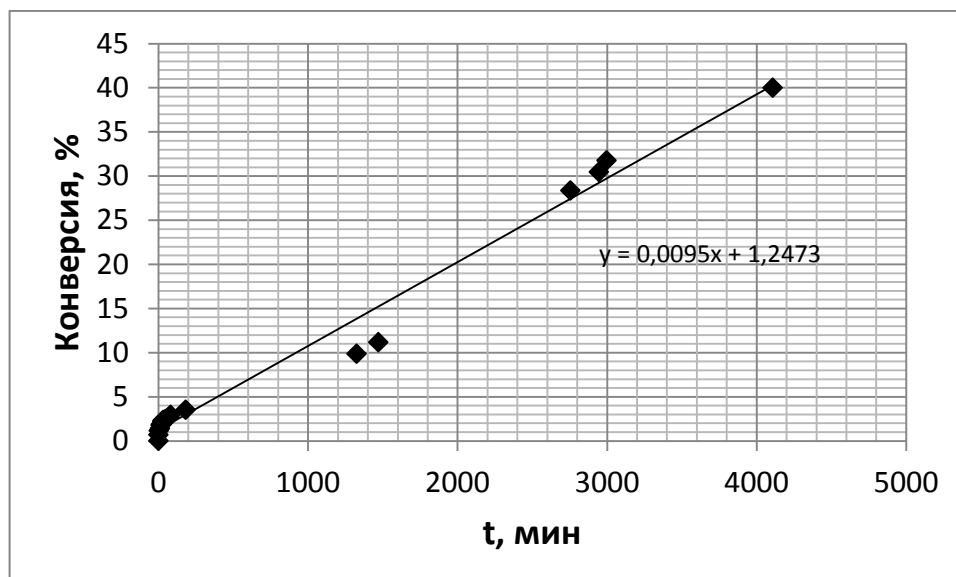


Рис. 3.5 Кинетическая кривая полимеризации ПФПВЭ, $P=10,56$ кбар, $T=323$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $Q = 0,0095t + 1,2473$, $W_0 = 0,0095$ %/мин.

Из-за непостоянного характера кинетической кривой и существования параллельного процесса димеризации для исследования кинетики и механизма полимеризации ПФПВЭ в качестве кинетического параметра выбрали начальную скорость полимеризации (W_0), которая определялась как тангенс угла наклона касательной к экспериментальной кинетической кривой при нулевом времени. Так как графический способ определения W_0 субъективен, то эту величину находили в точке нулевого времени по значению производной полинома 2-ой степени, описывающего экспериментальные данные и построенного методом наименьших квадратов (программа EXCEL). На рис. 3.6 приведены кинетическая кривая и метод расчета W_0 .

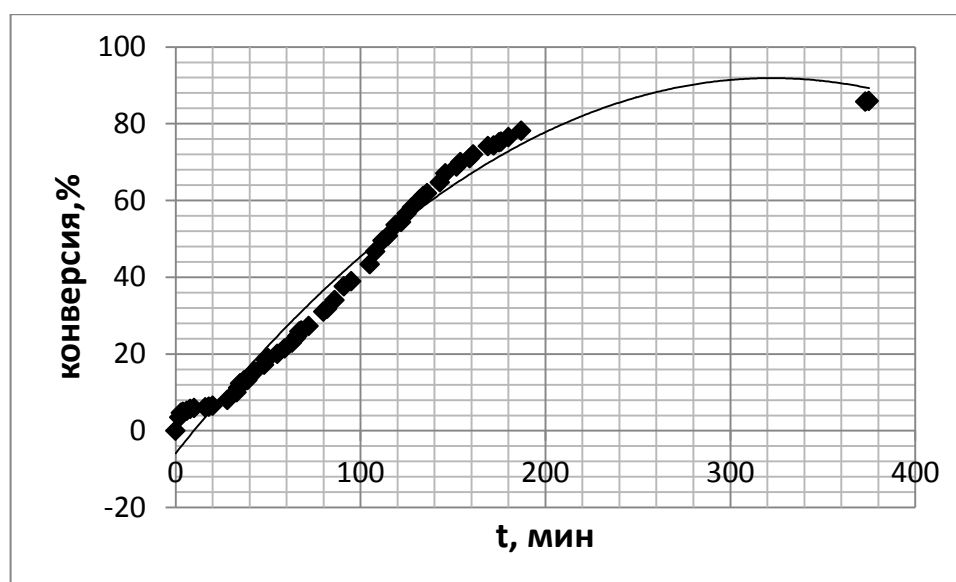


Рис. 3.6. Общий вид зависимости выхода полимера ПФПВЭ от времени реакции полимеризации при $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $P = 7,04$ кбар и $T = 363$ К. Сплошная линия построена по уравнению $Q = -0.0009t^2 + 0.6067t - 5,8738$ (программа EXCEL); t - время, мин. $W_0 = 0,6067$ %/мин.

Зависимость начальной скорости W_0 от P показана на рис. 3.7. Видно, что с увеличением давления начальная скорость W_0 растет [69] экспоненциально. Зависимость вязкости, а, следовательно, и молекулярной массы полимера от P представлена рис. 3.8. Видно, что с ростом давления вязкость увеличивается.

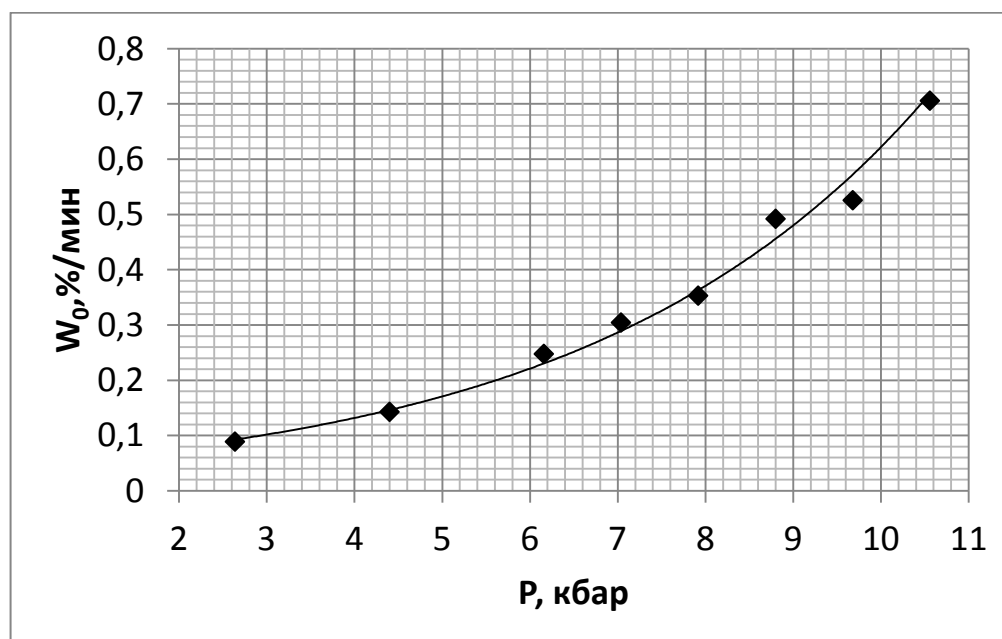


Рис. 3.7. Зависимость начальной скорости W_0 от P ($T=353$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

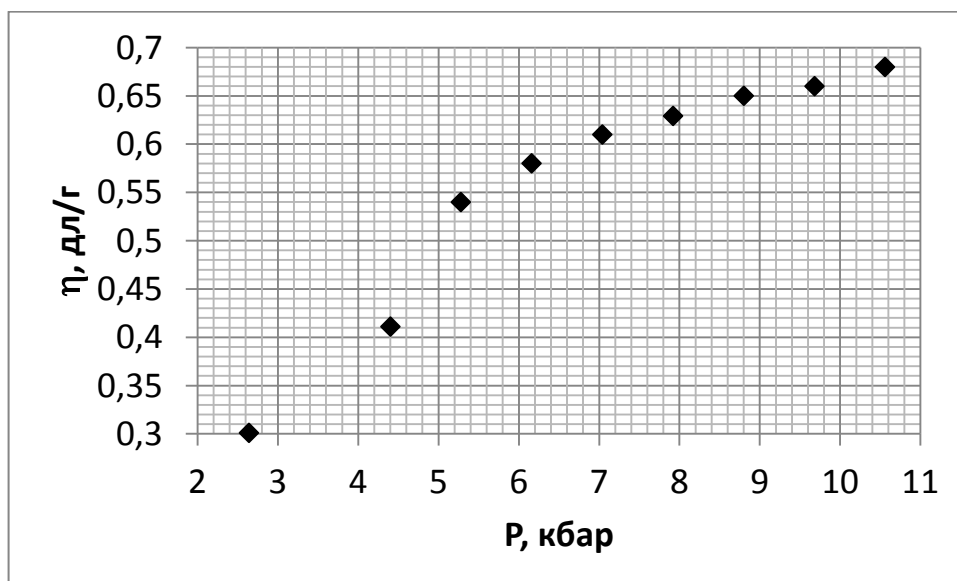


Рис. 3.8. Зависимость вязкости η от P ($T=353$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Зависимость начальной скорости W_0 от T при $P=10,56$ кбар представлена на рис. 3.9.

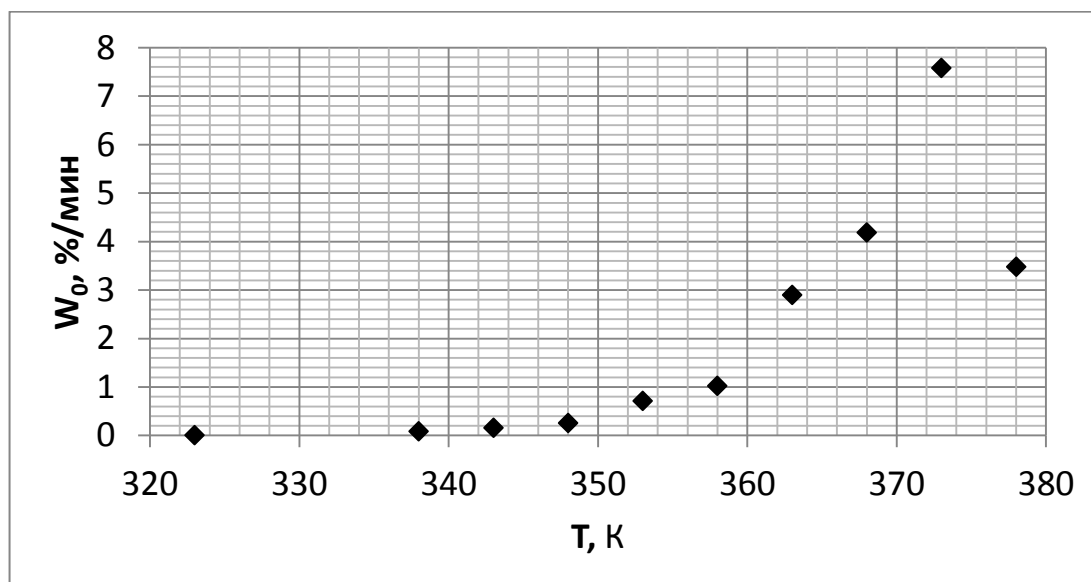


Рис. 3.9. Зависимость начальной скорости W_0 от T ($P=10,56$ кбар, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Из рис. 3.9 видно, что W_0 растет с увеличением T в интервале 323-373 К, достигнув максимального значения при 373 К, скорость уменьшается.

На рис. 3.10 представлена зависимость начальной скорости W_0 от T при $P=7,04$ кбар.

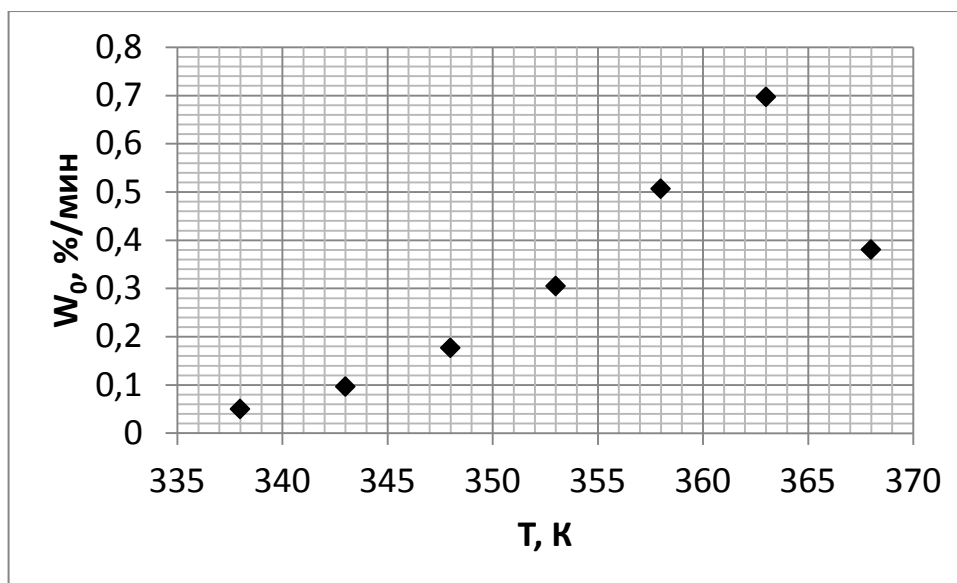


Рис. 3.10. Зависимость начальной скорости W_0 от T ($P=7,04$ кбар, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Из рис. 3.10 видно, что W_0 растет с увеличением T в интервале 338-363 К, достигнув максимального значения при 363К, скорость уменьшается.

На рис. 3.11 представлены зависимости вязкостей полученного полимера от T при 7,04 и 10,56 кбар.

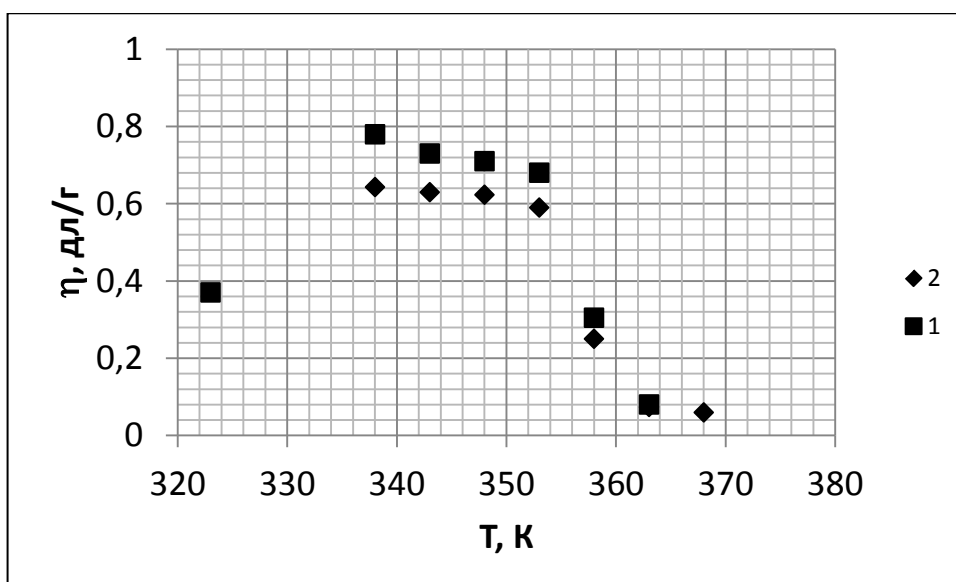


Рис. 3.11. Зависимость вязкости η от T . 1 - $P=10,56$ кбар, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 – $P=7,04$ кбар, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Из рис. 3.11 видно, что в первом случае (при $P=10,56$ кбар, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л) вязкость с повышением температуры растет в интервале 323-338 К, а затем уменьшается, во втором случае (при $P=7,04$ кбар, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л) вязкость уменьшается с ростом температуры на всем интервале температур.

На рис. 3.12 показана зависимость начальной скорости W_0 от концентрации инициатора в степени 0,5. Из рис. 3.14 видно, что W_0 прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора [69].

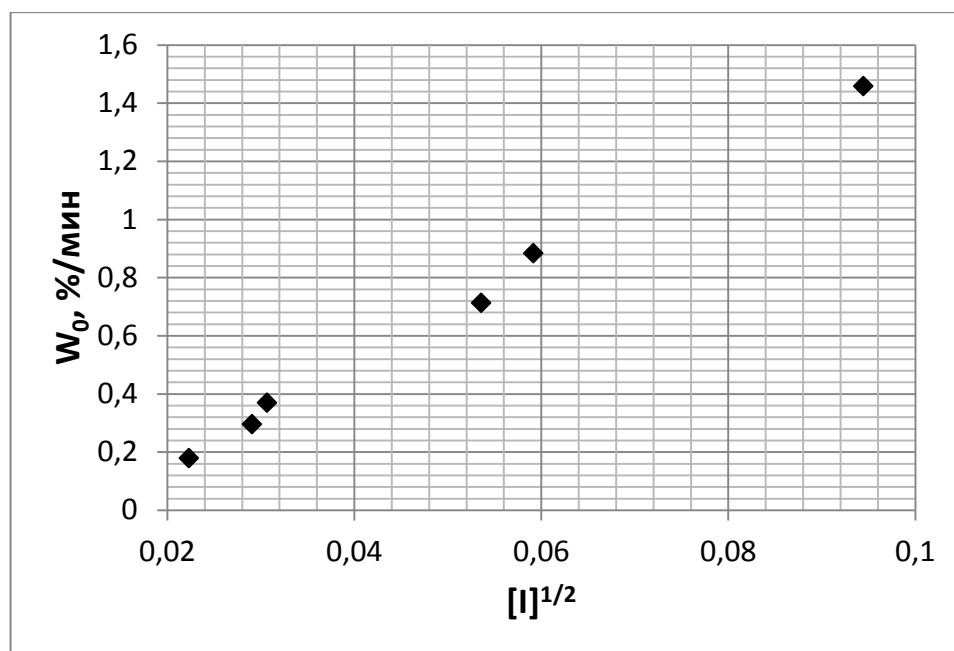


Рис. 3.12. Зависимость начальной скорости W_0 от $I^{1/2}$ ($P=8,8$ кбар, $T=353$ К)

На рис. 3.13 представлена зависимость вязкости от концентрации инициатора, видно, что с увеличением концентрации инициатора вязкость уменьшается.

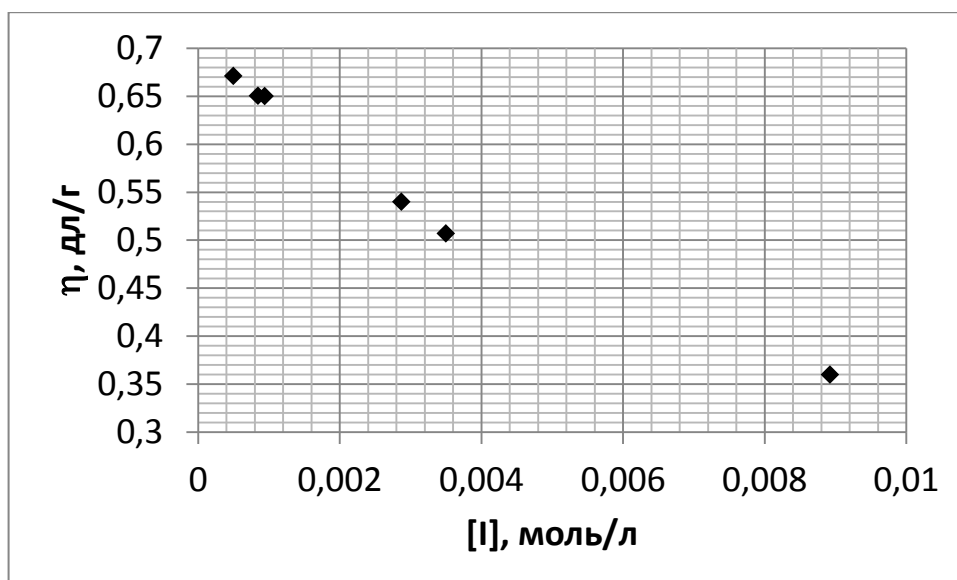


Рис. 3.13. Зависимость вязкости η от I ($P=8,8$ кбар, $T=353$ К)

Для нахождения порядка реакции по мономеру построена зависимость $\ln W_0$ от $\ln M$ (рис. 3.14). 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 единице.

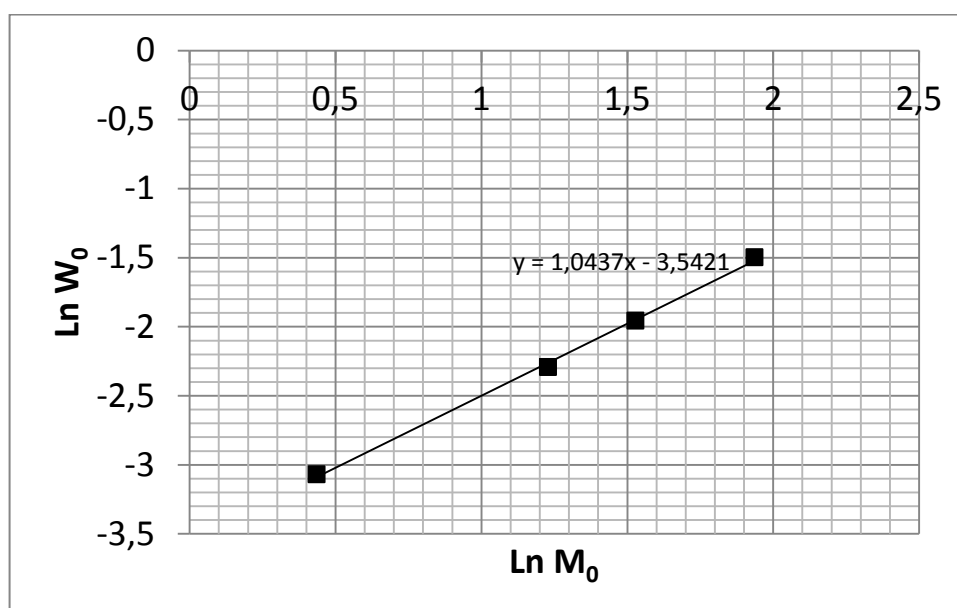
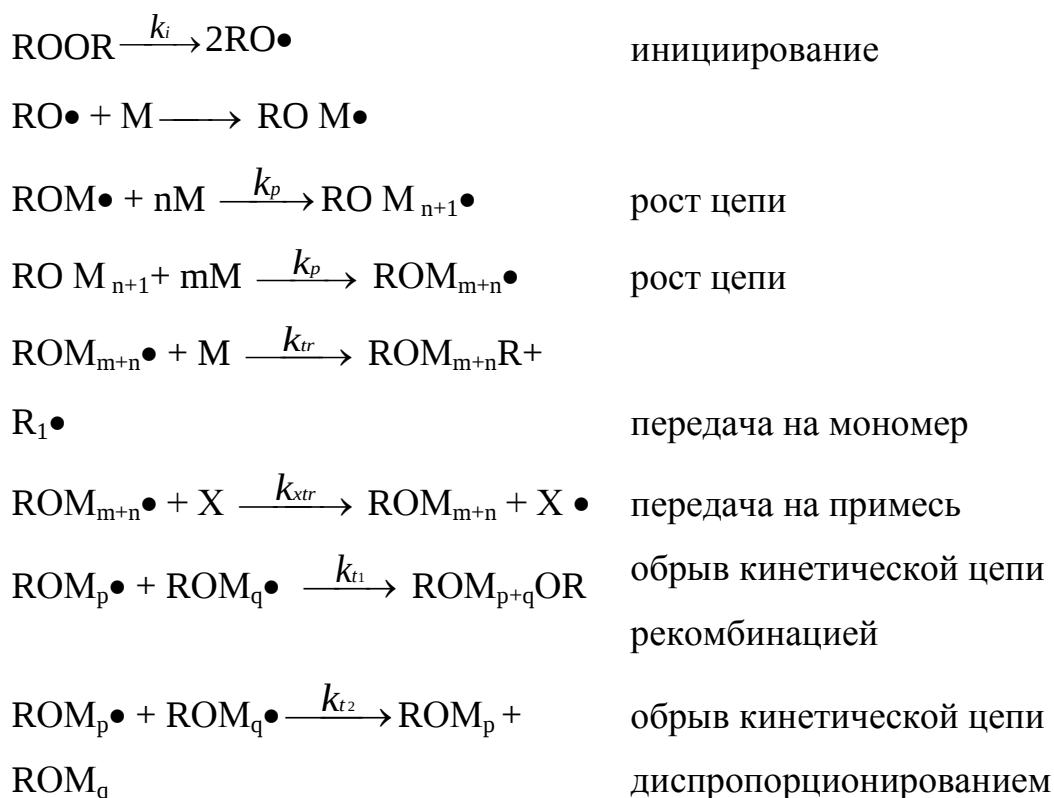


Рис. 3.14. Зависимость $\ln W_0$ от $\ln M_0$ ($P=8,8$ кбар, $T=353$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Вышеизложенные факты (прямая пропорциональность W_0 от корня квадратного из концентрации инициатора, равный единице порядок реакции по мономеру) подтверждают радикальный механизм реакции. Скорость радикальной полимеризации ПФПВЭ в присутствии инициатора подчиняется уравнению:

$$-\frac{dM}{dt} = KI^{1/2}M$$

где M - концентрация мономера, I - концентрация инициатора, K - константа общей скорости полимеризации. Механизм радикальной полимеризации ПФПВЭ в присутствии инициатора можно представить следующим образом:



После решения этих уравнений с применением принципа стационарности общая скорость радикальной полимеризации ПФПВЭ в присутствии инициатора может быть описана уравнением:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} I^{1/2} M$$

где M - концентрация мономера, I - концентрация инициатора, k_i , k_p и k_t - константы скорости инициирования, роста и обрыва полимерных цепей.

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, $\Delta V^\ddagger$ - объем активации.

Так как $\Delta V^\ddagger$ - объем активации - зависит от P , то предпочтительнее для определения зависимости W_0 от P пользоваться уравнением, которое применялось в статье [1]:

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

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

На рис. 3.15 показана зависимость $\ln W_0$ от P ($T=353K$, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

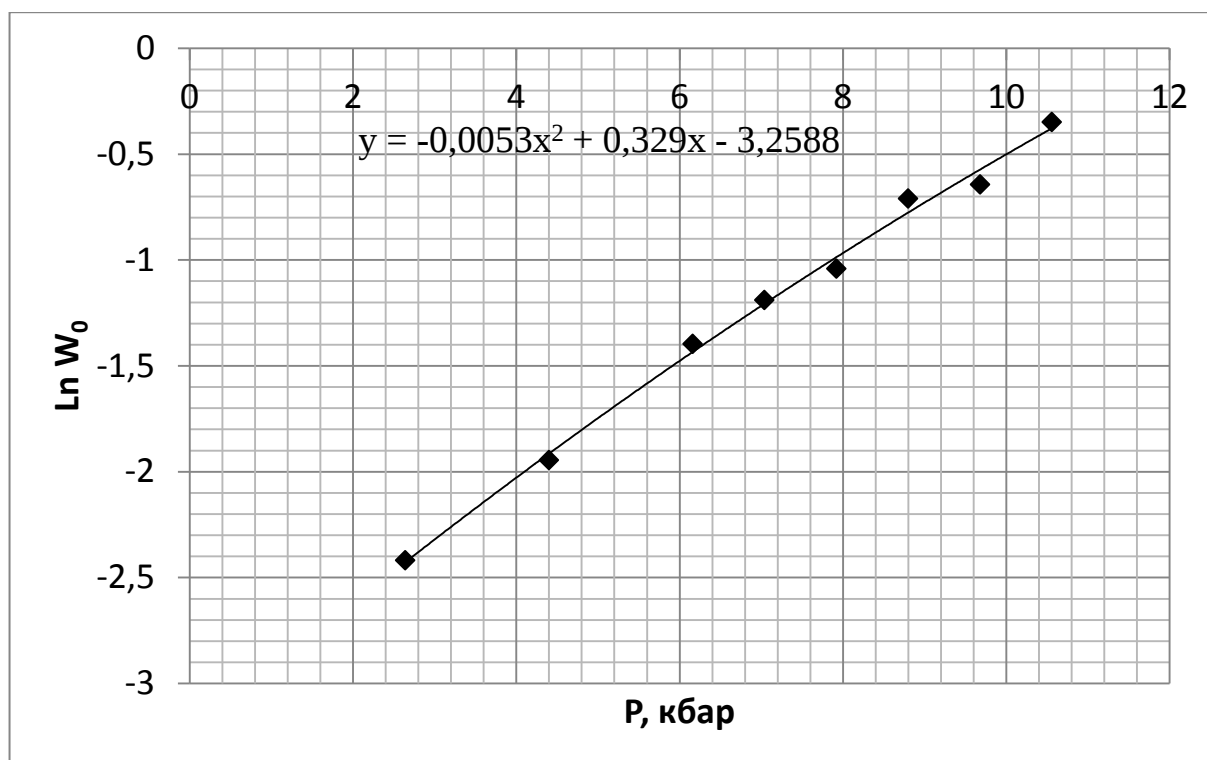


Рис. 3.15. Зависимость $\ln W_0$ от P ($T=353$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

На рис. 3.16 показана зависимость $\ln W_0$ от величины $P/1+0,065 \cdot P$ ($T=353$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

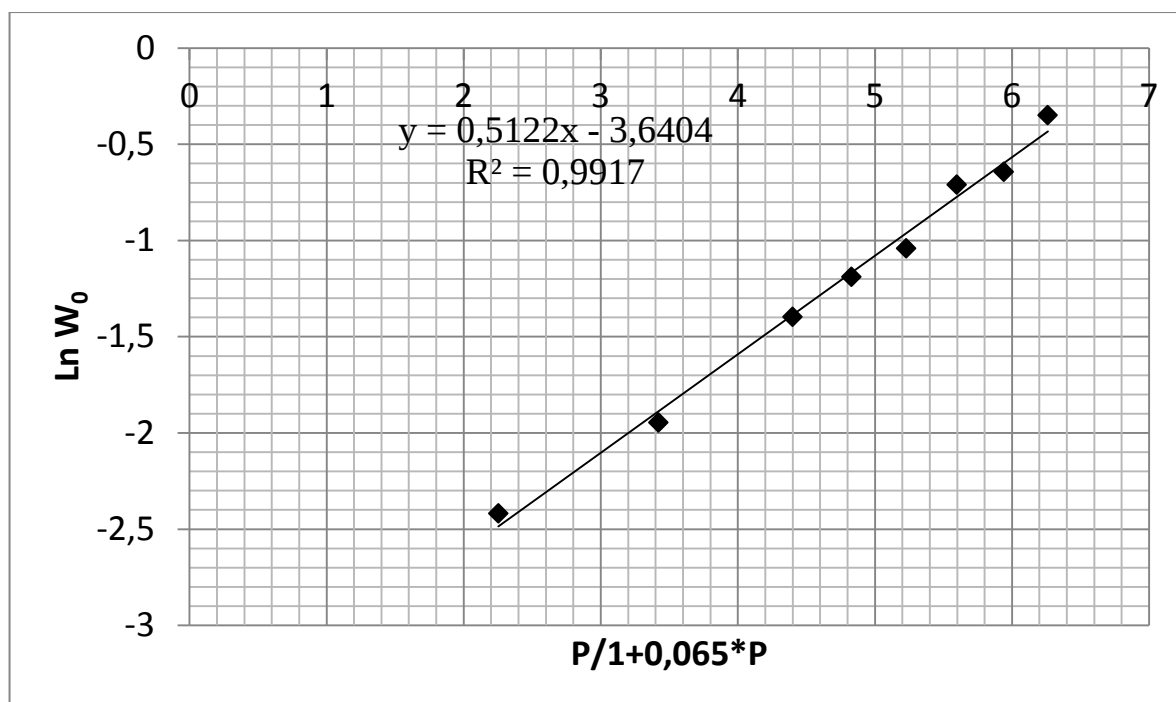


Рис. 3.16. Зависимость $\ln W_0$ от $P/1+P \cdot 0,065$ ($T=353$ К, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Тангенс угла наклона полученной прямой (рис. 3.16) 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. 3.19 в форме уравнения Аррениуса:

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

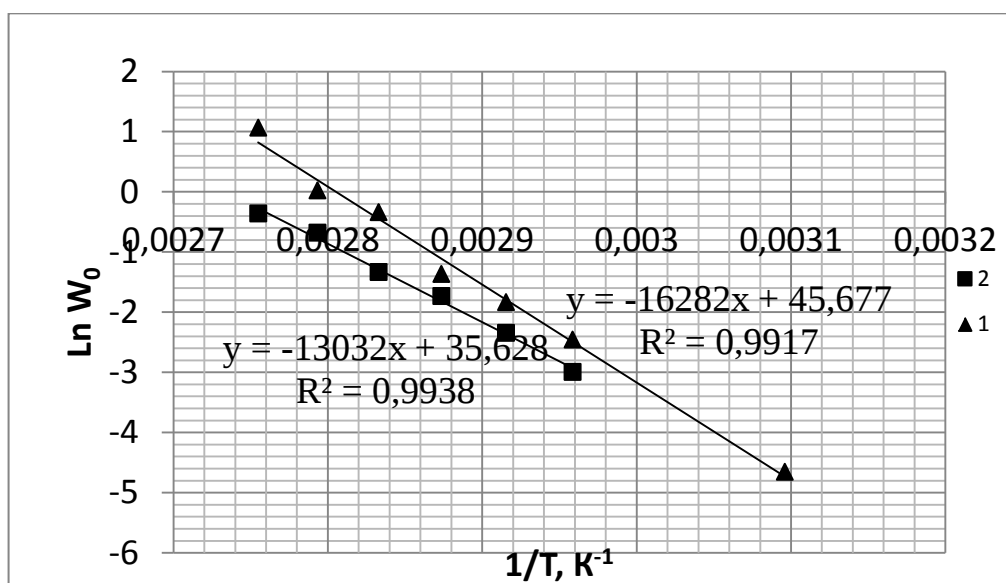


Рис. 3.17. Зависимость $\ln W_0$ от T . 1 - $P=10,56$ кбар, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 - $P=7,04$ кбар, $I=0,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Из данных рис. 3.17 рассчитываем энергии активации и предэкспоненциальные множители.

Для $P=10,56$:

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

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

Для $P=7,04$:

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

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

Можно сделать вывод, что повышение P увеличивает энергию активации.

Чтобы оценить E_{act} вещественного инициирования, нужно вычислить константы скоростей вещественного инициирования, для этого используют следующие формулы [70]:

$$DP = \alpha M_0 / n,$$

$$n = \int_0^t k_i [I_0] * dt,$$

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

n – число образующихся полимерных цепей в моль/л,

пренебрегая изменением концентрации с течением времени получаем:

$$k_i = \Pi / (DP [I_0] t),$$

где $\Pi = \alpha [M_0]$. В табл. 3.2 даны значения констант скоростей вещественного инициирования при различных условиях.

Таблица 3.2

Константы скоростей вещественного инициирования полимеризации ПФПВЭ при различных условиях.

Р, кбар	Т, К	$I \cdot 10^2$, Моль/л	α	Π	DP	t, мин	k_i , мин ⁻¹
10,56	323	0,12	0,4	3	1808,82	4109	$4,04 \cdot 10^{-7}$
10,56	338	0,12	0,787	5,9025	7019,28	1192	$7,05 \cdot 10^{-7}$
10,56	343	0,12	0,819	6,1425	6222,72	378	$2,61 \cdot 10^{-6}$
10,56	348	0,12	0,877	6,5775	5916,22	400	$2,79 \cdot 10^{-6}$
10,56	353	0,12	0,967	7,2525	5469,59	182	$7,28 \cdot 10^{-6}$
10,56	358	0,12	0,317	2,3775	1273,05	183	$1,02 \cdot 10^{-5}$
10,56	363	0,12	0,033	0,2475	111,71	44	$5,04 \cdot 10^{-5}$
10,56	368	0,12	0,03	0,225	70,28	42	$7,62 \cdot 10^{-5}$
10,56	373	0,12	0,027	0,2025	47,53	42	0,000101
7,04	368	0,12	0,02	0,15	66,21	340	$6,67 \cdot 10^{-6}$
7,04	363	0,12	0,03	0,225	96,95	375	$6,19 \cdot 10^{-6}$

7,04	358	0,12	0,267	2,0025	886,81	442	$5,11 \cdot 10^{-6}$
7,04	353	0,12	0,833	6,2475	4225,24	421	$3,51 \cdot 10^{-6}$
7,04	348	0,12	0,663	4,9725	4664,72	444	$2,4 \cdot 10^{-6}$
7,04	343	0,12	0,738	5,535	4760,46	1293	$8,99 \cdot 10^{-7}$
7,04	338	0,12	0,7	5,25	4940,57	1800	$5,9 \cdot 10^{-7}$

На рис. 3.18 изображены зависимости констант скоростей вещественного инициирования от T , 1- при $P=10,56$ кбар, 2 – при $P=7,04$ кбар. Видно, что в обоих случаях с ростом температуры в данных температурных интервалах константы скоростей вещественного инициирования растут.

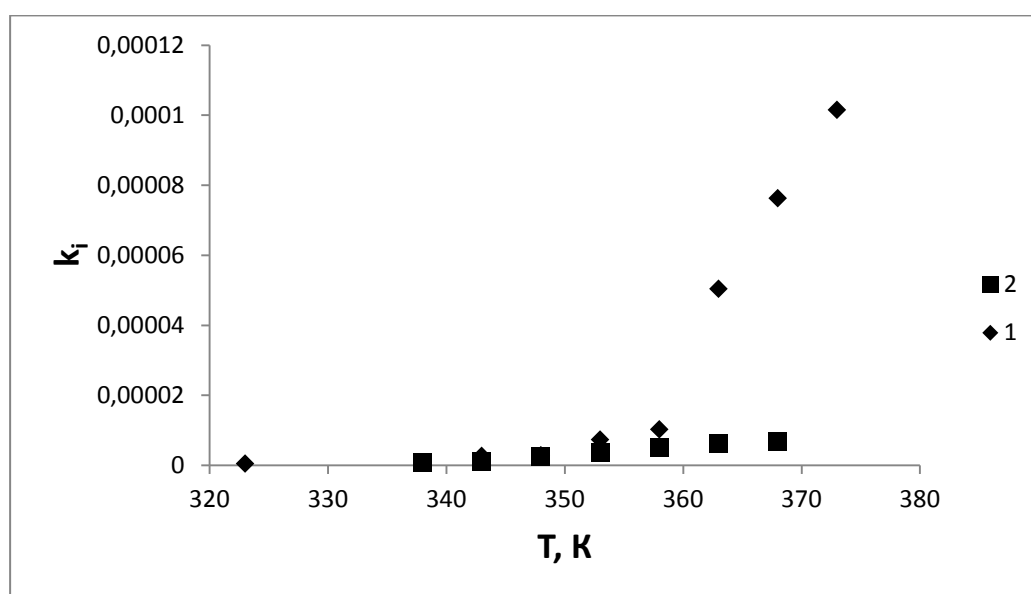


Рис. 3.18. Зависимость k_i от T . 1 - $P=10,56$ кбар, 2 - $P=7,04$ кбар.

На рис. 3.19 показаны зависимости $\ln k_i$ от величины $1/T$, 1 - при $P=10,56$ кбар, 2 – при $P=7,04$ кбар.

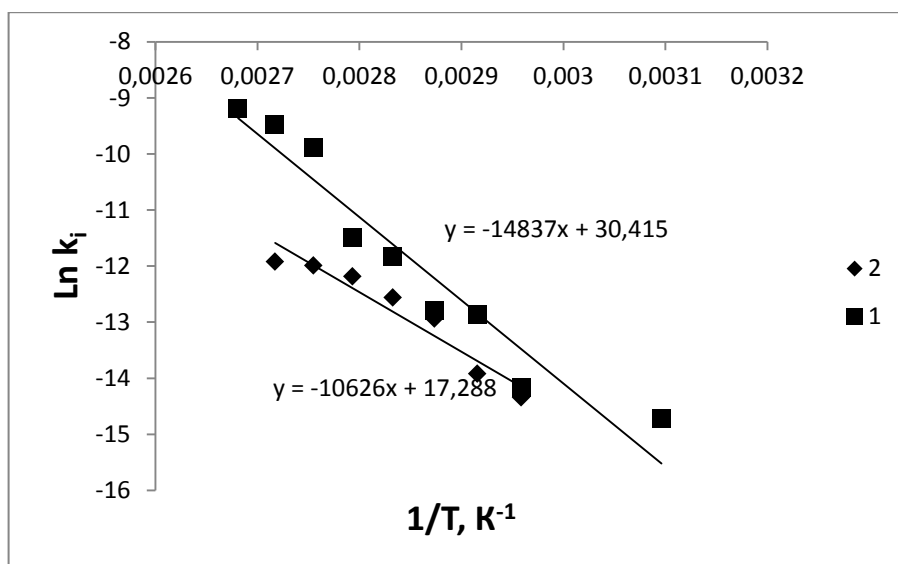


Рис. 3.19. Зависимость $\ln k_i$ от $1/T$. 1 - $P=10,56$ кбар, 2 - $P=7,04$ кбар.

Из рис. 3.19 можно вычислить E_{act} вещественного инициирования 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 $P=7,04$:

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

Эти величины находятся в ряду величин E_{act} распада перфторированных пероксидов.

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

3.3. 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 [66],[67], [68]. Выход полученного полимера может достигать 74%, а вязкость – 0,535дл/г (табл.3.3)

Таблица 3.3

Выходы и характеристические вязкости полимера ПФПВЭ, полученного при разных температурах и давлениях, начальные скорости радикальной полимеризации ПФПВЭ при разных температурах и давлениях.

Опыт	P, кбар	T, К	t, час	выход, %	η , дл/г	W_0 , %/мин	DP
1	5,28	423	45	25	0,11	0,038118	199,3249
2	6,16	423	44	28	0,14	0,071765	309,0221
3	7,04	423	24,3	50,9	0,419	0,113882	2267,777
4	7,92	423	19,45	55	0,482	0,176118	2925,539
5	8,8	423	19,7	60	0,5	0,254235	3127,208
6	9,68	423	7,08	67,3	0,51	0,370118	3241,854
7	10,56	423	6,22	74	0,535	0,507294	3536,566
8	7,04	403	42,9	12	0,08	0,025647	111,7126
9	7,04	413	32,05	22	0,12	0,046471	233,4899
10	7,04	433	17,9	48	0,398	0,288471	2065,374
11	7,04	443	7,15	36	0,312	0,450941	1326,677
12	7,04	453	3,5	19,5	0,176	0,937176	468,4776
13	7,04	463	3,82	2,5	0,025	2,333412	13,47869
14	8,8	413	20	46,1	0,5	0,072824	3127,208
15	8,8	463	3,75	17	0,27	5,528961	1019,999
16	8,8	473	3,6	12	0,12	6,665867	233,4899

17	8,8	483	1	9	0,05	10,07442	47,53078
18	10,56	463	3,5	21	0,31	5,64	1311,255
19	10,56	473	1,7	15	0,12	6,88	233,4899
20	10,56	493	1,5	7	0,1	10,87	167,6109
21	10,56	503	0,5	5	0,09	10,92	138,3907
22	5,28	433	43,7	40	0,105	0,0668	183,159
23	5,28	443	24,3	32	0,087	0,1194	130,1179
24	6,16	443	13,8	35	0,12	0,2275	233,4899
25	7,92	443	6,7	37,5	0,32	0,675	1389,174
26	8,8	443	3,4	42	0,34	0,9	1551,056
27	9,68	443	2,4	45	0,381	1,246	1907,785
28	10,56	443	2	48	0,393	1,56	2018,44

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 гелем-эффектом.

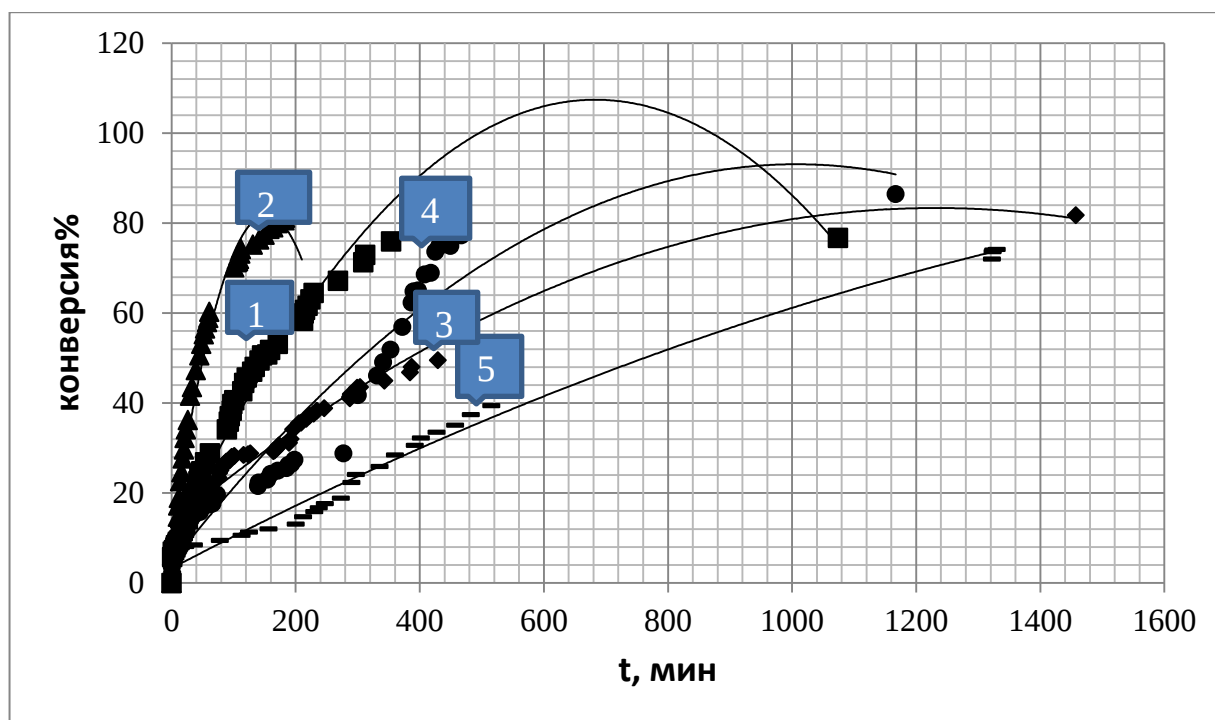


Рис. 3.20 Кинетические кривые полимеризации ПФПВЭ при разных температурах и давлениях.

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,

$$Q = -0,00001t^2 + 0,0725t + 3,2533.$$

Так же, как и в случае исследования радикальной полимеризации ПФПВЭ в присутствии инициатора, в качестве кинетического параметра для изучения кинетики и механизма, была выбрана начальная скорость полимеризации (W_0), которая находилась в точке нулевого времени по значению производной

полинома 2-ой степени, описывающего экспериментальные данные и построенного методом наименьших квадратов (программа EXEL).

Зависимости начальной скорости W_0 от P при $T=423$ К и $T=443$ К показаны на рис. 3.21. Видно, что с увеличением давления начальная скорость W_0 растут экспоненциально.

Зависимости вязкости, а, следовательно, и молекулярной массы полимера от P при $T=423$ К и $T=443$ К представлены рис. 3.22. Видно, что с ростом давления вязкость увеличивается.

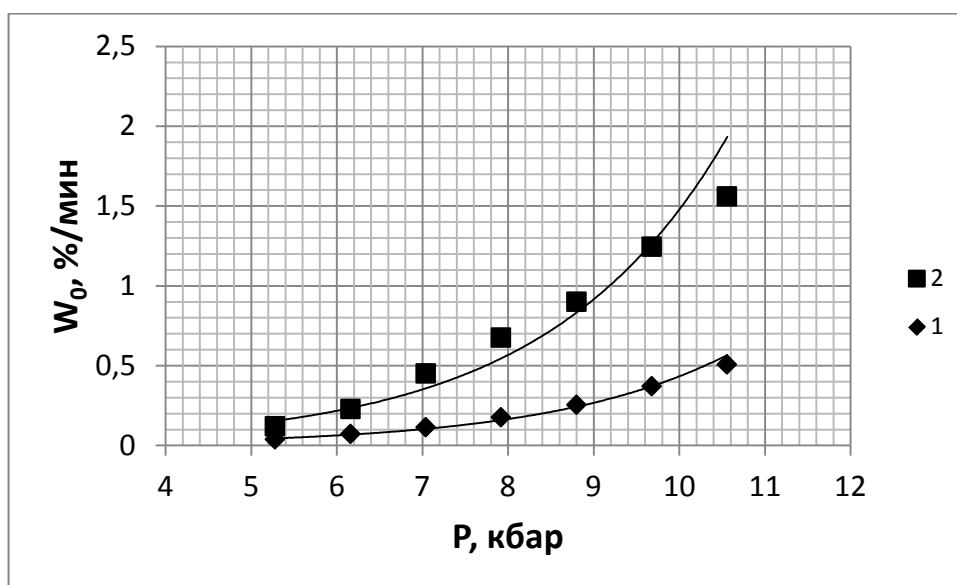


Рис. 3.21. Зависимость начальной скорости W_0 от P . 1 - $T=423$ К, 2 - $T=443$ К

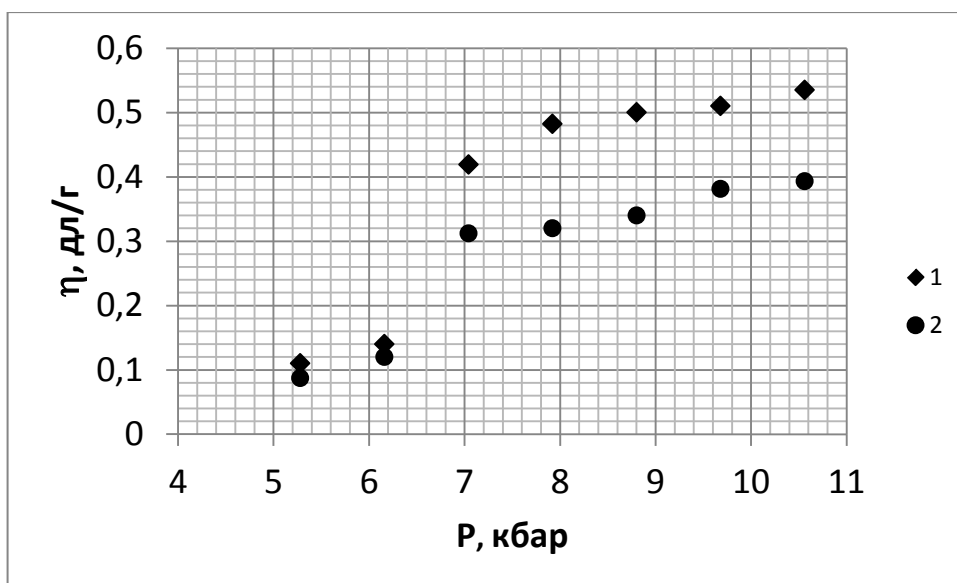


Рис. 3.22. Зависимости вязкости η от P . 1 - $T=423$ К, 2 - $T=443$ К.

На рис. 3.23 изображена зависимость степени полимеризации ПФПВЭ от давления при $T=423$ К.

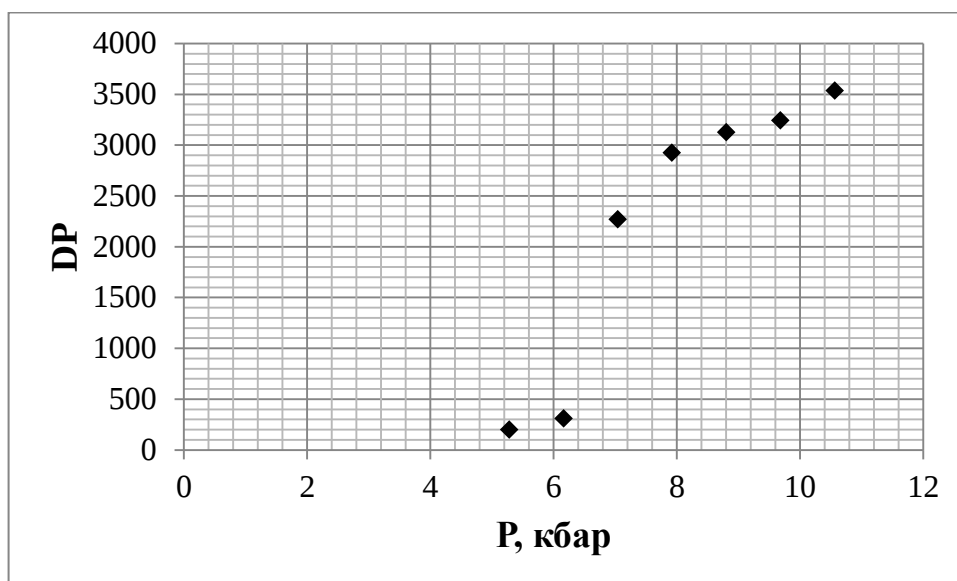


Рис. 3.23. Зависимости степени полимеризации от P при $T=423$ К.

На рис. 3.24 представлены зависимости начальной скорости W_0 от T при $P=5,28$ кбар и $T=7,04$ кбар. При $P=5,28$ кбар, W_0 растет в интервале от 423 до 443 К, достигнув максимального значения при $T=443$ К, падает почти до 0. При $P=7,04$ кбар W_0 растет в интервале от 403 до 463 К, достигнув максимального значения при $T=463$ К, падает почти до 0

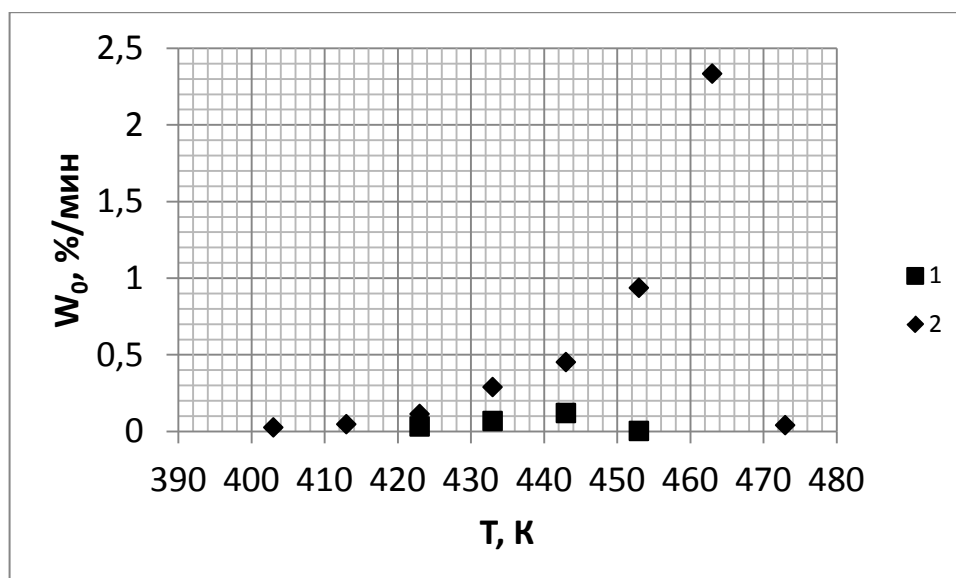


Рис. 3.24. Зависимости начальной скорости W_0 от T . 1 - $P=5,28$ кбар, 2 - $P=7,04$ кбар.

На рис. 3.25 представлены зависимости вязкостей полученного полимера от T при $P=5,28$ и при $P=7,04$ кбар.

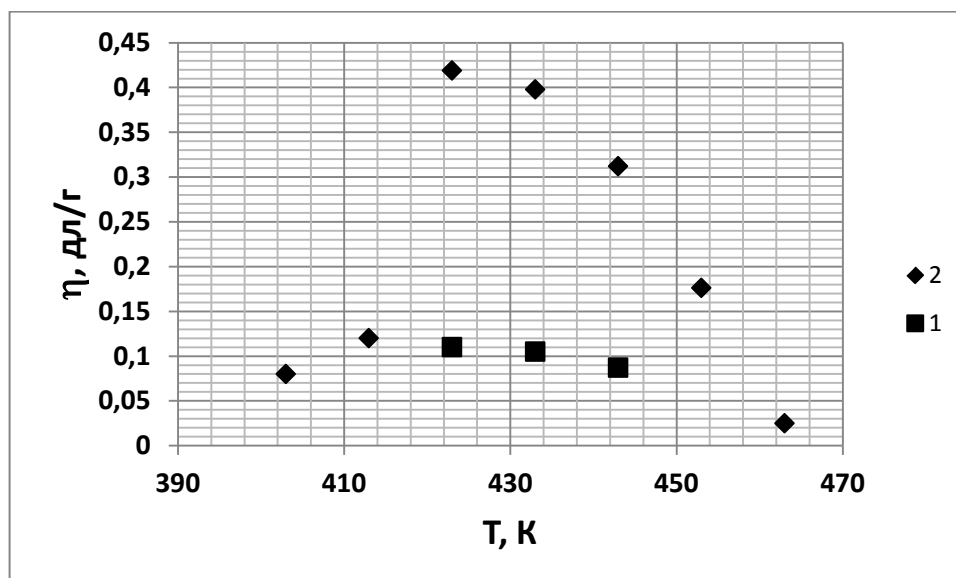


Рис. 3.25. Зависимости вязкости η от T . 1 - $P=5,28$ кбар, 2 – $P=7,04$ кбар.

Из рис. 3.25 видно: при $P=5,28$ кбар с ростом T вязкость падает, при $P=7,04$ кбар с ростом T в интервале от 403 до 423 кбар вязкость увеличивается, а при дальнейшем повышении T вязкость падает.

Для нахождения порядка реакции по мономеру построена зависимость $\ln W_0$ от $\ln M$ (рис. 3.26). 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.

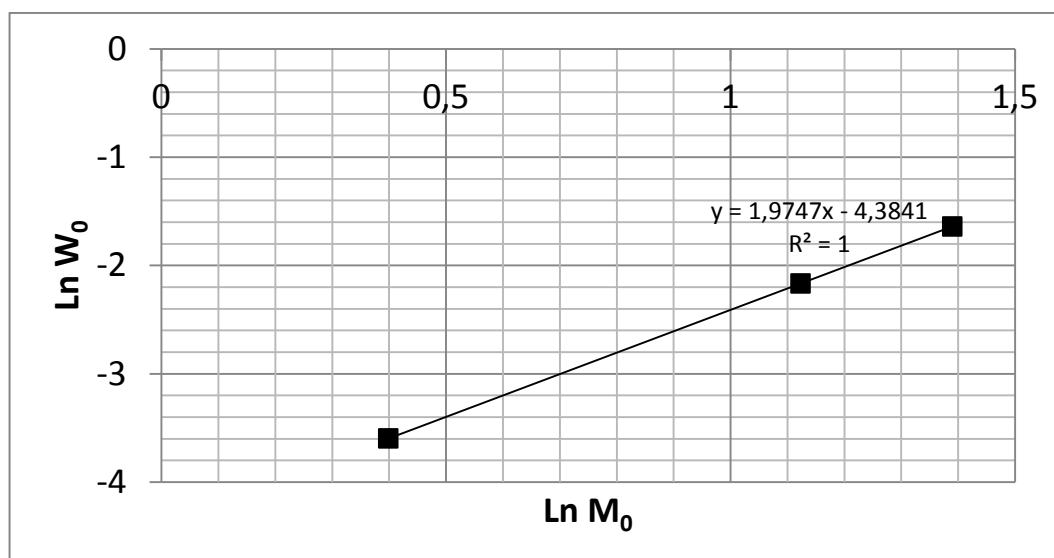


Рис. 3.26. Зависимость $\ln W_0$ от $\ln M_0$ ($P=8,8$ кбар, $T=433$ К)

Порядок реакции по мономеру, равный 2, (в случае термической полимеризации ПФПВЭ), радикальный механизм полимеризации ПФПВЭ в присутствии инициатора, радикальный механизм термической полимеризации ПФМВЭ [3], параллельная реакция димеризации, которая, как известно, идет по механизму $[2+2]$ - присоединения и проходит через стадию образования димерного бирадикала [3], а также тот факт, что инициаторами термической полимеризации ПФПВЭ являются бирадикалы, образующиеся при взаимодействии двух молекул мономера [66], - все это позволяет сделать вывод о радикальном механизме термической полимеризации ПФПВЭ, инициаторами которой являются бирадикалы, образующиеся при взаимодействии двух молекул мономера.

Механизм термической полимеризации ПФПВЭ может быть представлен схемой:

$M + M \xrightarrow{k_i} \bullet R_1 \bullet$	инициирование
$\bullet R_1 \bullet \xrightarrow{k_d} D$	димеризация
$\bullet R_1 \bullet + nM \xrightarrow{k_p} \bullet R_{n+1} \bullet$	рост цепи
$R_n \bullet + mM \xrightarrow{k_p} R_{m+n} \bullet$	рост цепи
$\bullet R \bullet + M \xrightarrow{k_{tr}} R \bullet + R_1 \bullet$	передача на мономер
$\bullet R \bullet + X \xrightarrow{k_{xtr}} R \bullet + X \bullet$	передача на примесь
$\bullet R_p \bullet + \bullet R_q \bullet \xrightarrow{k_{t1}} \bullet R_{p+q} \bullet$	обрыв кинетической цепи
$\bullet R_p \bullet + \bullet R_q \bullet \xrightarrow{k_{t2}} \bullet R_p \bullet + R_q \bullet$	обрыв кинетической цепи диспропорционированием
$R_p \bullet + R_q \bullet \xrightarrow{k_{t1}} P_{p+q}$	обрыв рекомбинацией
$R_p \bullet + R_q \bullet \xrightarrow{k_{t2}} R_p + R_q$	обрыв диспропорционированием

После решения этих уравнений с применением принципа стационарности общая скорость термической полимеризации ПФПВЭ может быть описана уравнением:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} M^2$$

где M - концентрация мономера в моль/л, k_i , k_p и k_t - константы скорости инициирования, роста и обрыва полимерных цепей.

При расчетах в исследовании влияния давления на скорость термической полимеризации пользовались теми же уравнениями и формулами, что и при расчете для исследования полимеризации ПФПВЭ в присутствии инициатора.

На рис. 3.27 показаны зависимости $\ln W_0$ от P при $T=423K$ и $T=443 K$.

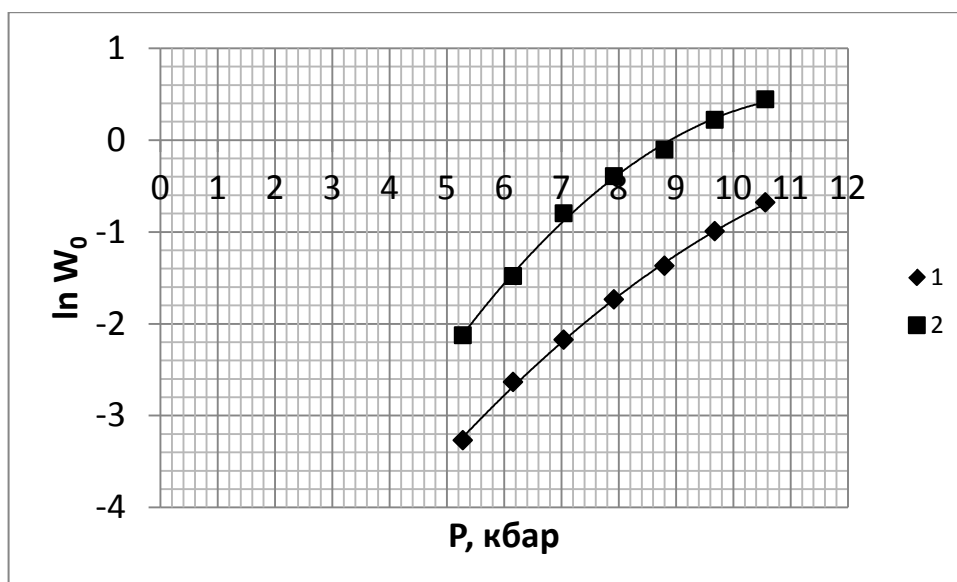


Рис. 3.27. Зависимости $\ln W_0$ от P . 1 – при $T=423\text{ K}$, 2 – при $T=443\text{ K}$.

На рис. 3.28 показана зависимости $\ln W_0$ от величины $P/1+0,065 \cdot P$ при $T=423\text{ K}$ и при $T=443\text{ K}$.

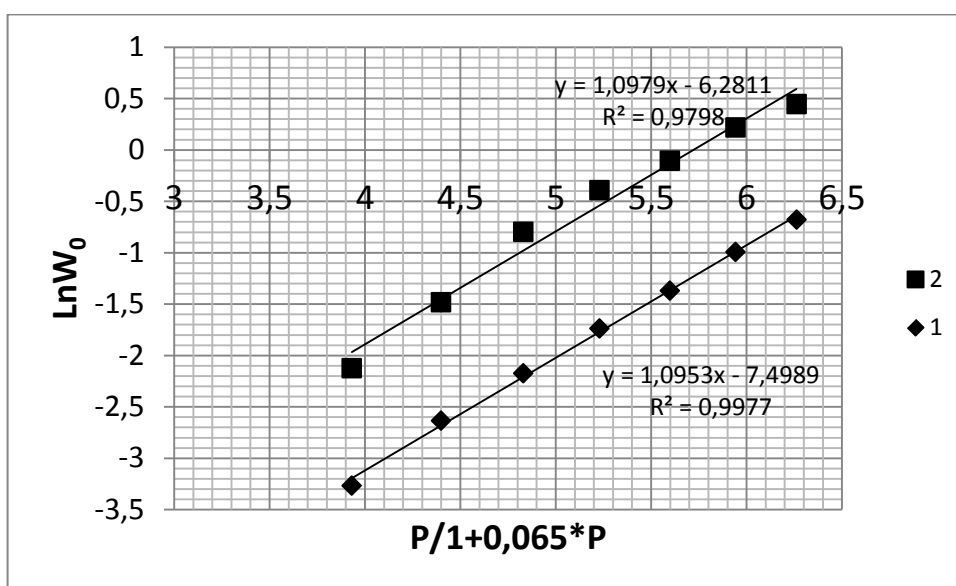


Рис. 3.28. Зависимость $\ln W_0$ от $P/1+P \cdot 0,065$. 1 –при $T=423\text{ K}$, 2 –при $T=443\text{ K}$.

Тангенс угла наклона полученной прямой (рис. 3.28) равен - $\Delta V_0^\ddagger / RT$, и

активационный объем: $\Delta V_0^\ddagger = -38,9\text{ см}^3/\text{моль}$ (при $T=423\text{ K}$) и $\Delta V_0^\ddagger = -39,9\text{ см}^3/\text{моль}$ (при $T=443\text{ K}$). 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. 3.30 в форме уравнения Аррениуса:

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

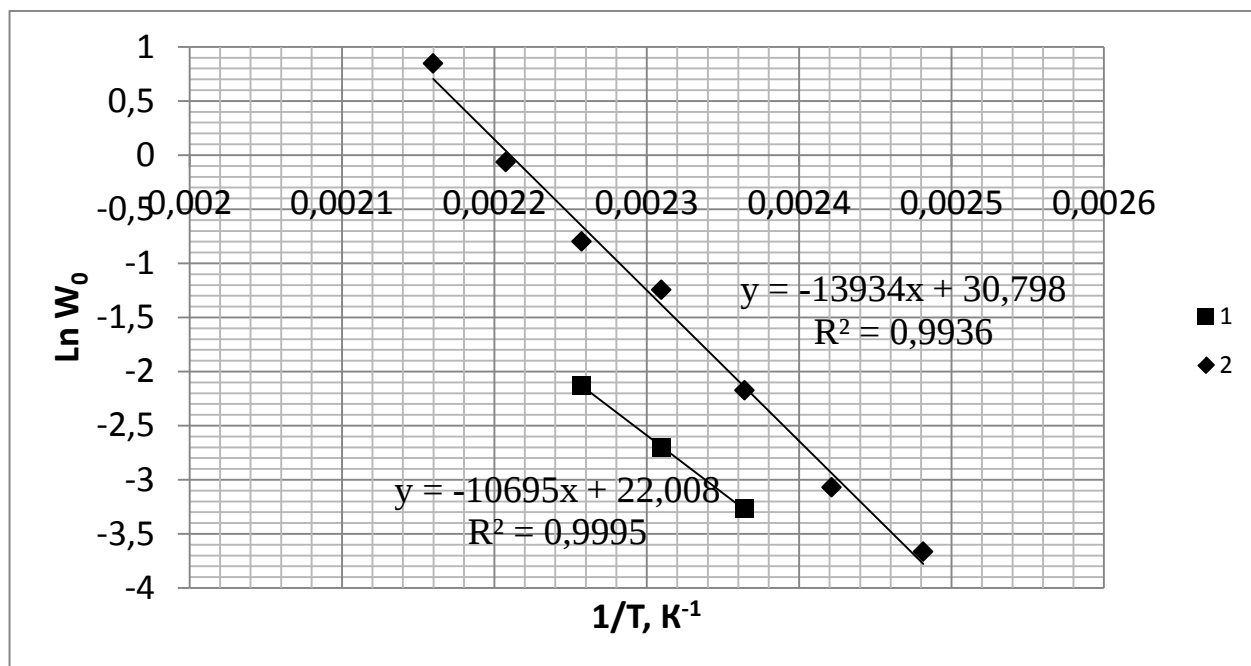


Рис. 3.29. Зависимости $\ln W_0$ от T . 1 - $P=5,28$ кбар, 2 - $P=7,04$ кбар

Из данных рис. 3.29 рассчитываем энергии активации и предэкспоненциальные множители.

Для $P=5,28$:

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

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

Для $P=7,04$:

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

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

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.

Чтобы оценить $E_{\text{акт}}$ термического инициирования, нужно вычислить константы скоростей термического инициирования, для этого используют следующие формулы [70]:

$$DP = \alpha M_0 / n,$$

$$n = \int_0^t W_i dt$$

При термическом иницировании $-\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} M^2$ Обозначим

$$K = k_p (k_i/k_t)^{1/2} \quad dM/dt = -KM^2, \quad \text{после разделения переменных} \quad \text{и при } t=0 \\ M = M_0 \quad \text{и} \quad 1/M_0 - 1/M = -kt \quad \text{или} \quad M = M_0 / (1 + M_0 K t) \quad [M]^2 = M_0^2 / (1 + W_0 K^* t / M_0)^2 \\ [M(t)]^2 = [M_0 / (1 + W_0 t / M_0)]^2 \quad W = - (dM/dt)_0 = K [M_0]^2 \quad K = W_0 / [M_0]^2$$

$$n = \int_0^t W_i dt = k_i \int_0^t [M_0 dt / (1 + K t M_0)]^2 = k_i [M_0]^2 \int_0^t [1 dt / (1 + K M_0 * \\ t)]^2 = k_i \int_0^t [M_0 / (1 + W_0 t)]^2 dt, \quad n = k_i M_0^2 t / (1 + K M_0 t), \quad n = k_i M_0^2 t / (1 + (dM/dt)_0 t / M_0), \\ DP = \Pi / k_i M_0^2 t / (1 + (dM/dt)_0 M_0 t), \\ K_i = \Pi / DP [M_0^2 t / (1 + (dM/dt)_0 t / M_0)].$$

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

n -число образующихся полимерных цепей в моль/л,

пренебрегая изменением концентрации с течением времени получаем:

$$K_i = \Pi / DP [M_0^2 t / (1 + (dM/dt)_0 t / M_0)],$$

где $\Pi = \alpha [M_0]$.

На рис. 3.30 дана зависимость логарифма константы термического инициирования от величины $1/T$ при $P=7,04$ кбар.

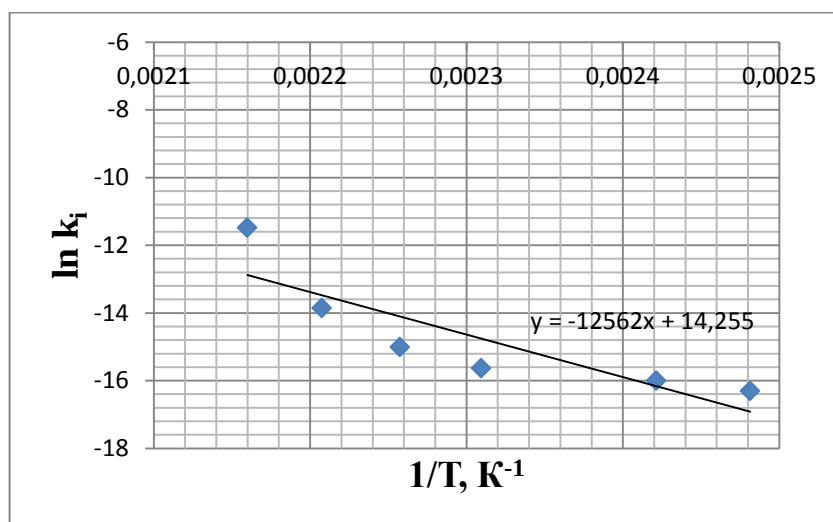


Рис. 3.30. Зависимости $\ln k_i$ от $1/T$ при $P=7,04$ кбар

Из данных рис. 3.30 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:

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

$$E_w^{\pm} = E_p^{\pm} + \frac{1}{2} E_i^{\pm} - \frac{1}{2} E_t^{\pm}$$

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 $E_p^{\pm} - 1/2 E_t^{\pm} = E_{w2}^{\pm} - 1/2 E_{i2}^{\pm} = 108,3 \text{ кДж/моль} - 44,15 \text{ кДж/моль} = 64,15 \text{ кДж/моль} = 15,3 \text{ ккал/моль}$, а энергия активации термического инициирования $E_{i1}^{\pm} = 2 * (E_{w1}^{\pm} - (E_p^{\pm} - 1/2 E_t^{\pm})) = 2 * (115,8 - 64,15) = 103,3 \text{ кДж/моль} = 24,7 \text{ ккал/моль}$. Аналогичные рассуждения приведены в статье [1], где, зная $E_w^{\pm}$

термической полимеризации ГФП и используя величину $E_p^\pm - 1/2 E_i^\pm$ для γ -инициированной полимеризации из работы [2] (причем, для γ -инициированной полимеризации $E_i^\pm = 0$), вычислили энергию активации термического инициирования ГФП. 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 при $P=7,04$ кбар энергия активации термического инициирования выше, чем энергия активации инициирования пероксидом перфтор-п-толуиловой кислоты.

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

Явление предельной температуры при синтезе полимеров из перфтормономеров впервые было обнаружено при изучении кинетики и механизма полимеризации перфторметилвинилового эфира [3]. Было найдено, что предельная температура полимеризации этого мономера равна 190°C при 880 МПа. Результаты исследования влияния давления на предельную температуру термической полимеризации описаны в работах [71], [72]. Установка Баростат, на которой проводились опыты при высоких давлениях, и методы эксперимента описаны в статье [1]. Продолжительность опытов составляла от 3 до 44 часов. Кинетику измеряли, используя метод дилатометрии. Полученный полимер и летучие продукты анализировались методами ГЖХ, ИК-, ЯМР^{F19}-спектроскопии и рентгенофлуоресценции. Характеристическая вязкость полимера измерялась в растворителе карбогале при 30°C в вискозиметре Убеллоде. Полученные результаты представлены на рис.3.31.

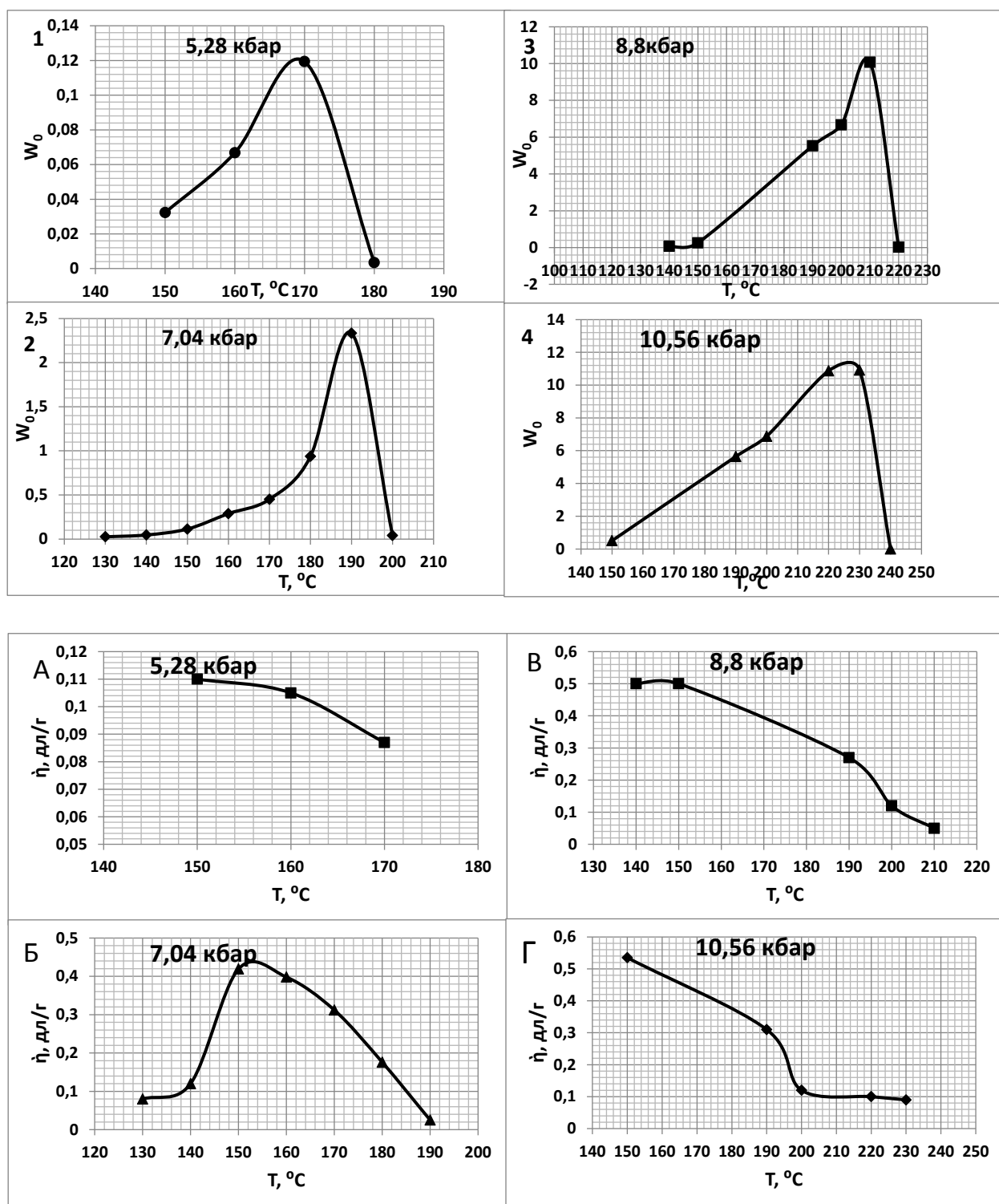


Рис. 3.31. Зависимость W_0 (1,2,3,4) и характеристической вязкости $[\eta]$ (А, Б, В, Г) от температуры.

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 . Рис.1 (А, Б, В, Г) свидетельствует о том, что при температуре, равной T_c и выше,

вязкость стремится к нулю. Значения T_c при разных давлениях приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

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 [70]. 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 ⁴.

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

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

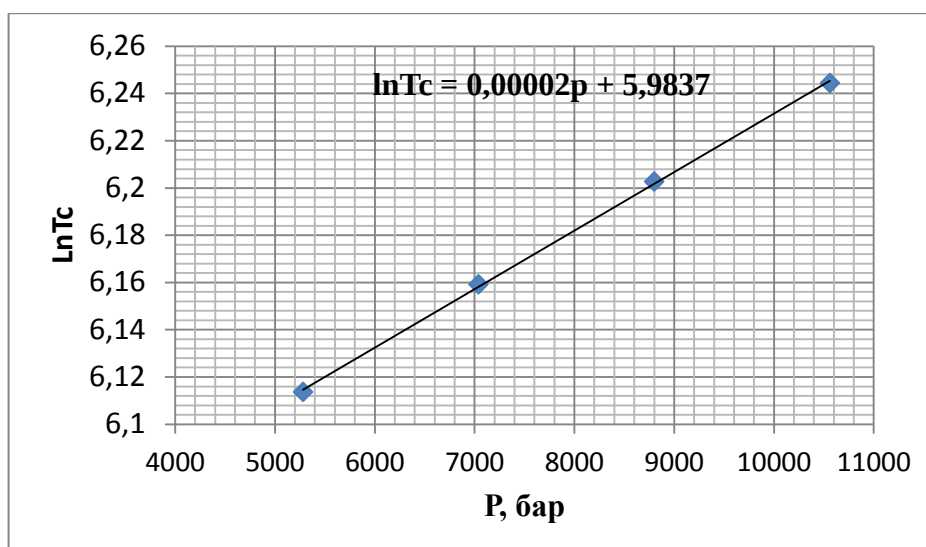


Рис. 3.32 Зависимость $\ln T_c$ от давления

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

Из графика, приведенного на рис.3.32 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 3.5

Таблица 3.5

Значения ΔV и ΔH при разных давлениях

T_c , К	P , МПа	ΔV , см ³ /моль	ΔH , ккал/моль
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)

Таким образом, с помощью кинетических измерений впервые получены данные о величинах энтальпии ΔH реакции полимеризации ПФПВЭ осуществленной при давлениях 5,28-10,56 кбар.

Исходя из результатов исследования кинетики и термодинамики процесса термической полимеризации ПФПВЭ, при разработке технологии синтеза полимера ПФПВЭ термической полимеризацией целесообразно применять

следующие условия: режим термического инициирования при давлениях 9-10 кбар, температурах 150-180°C.

3.5 Свойства и применение полимера ПФПВЭ

Свойства и применение полученного аморфного полимера ПФПВЭ описаны в статьях [67],[68]. Полученный полимер ПФПВЭ эластичен, обладает низким показателем преломления $n_D^{19} = 1,3147$.

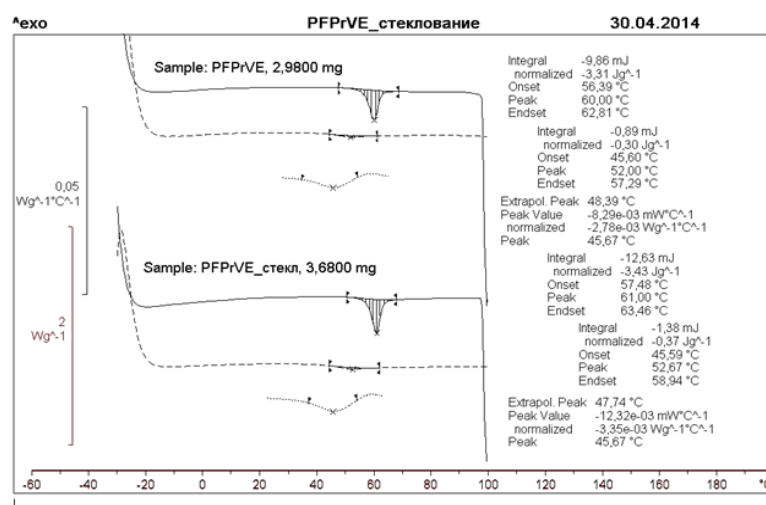


Рис. 3.33 Определение температуры стеклования полимера ПФПВЭ.

Температура стеклования гомополимера ПФПВЭ равна 60 °С. Гомополимер устойчив к воздействию кислот (конц. H₂SO₄, HNO₃, HF) и щелочей (NaOH, KOH).

На рисунке 3.34 приведена дериватограмма полученного полимера. Из данных ТГА видно, что 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%.

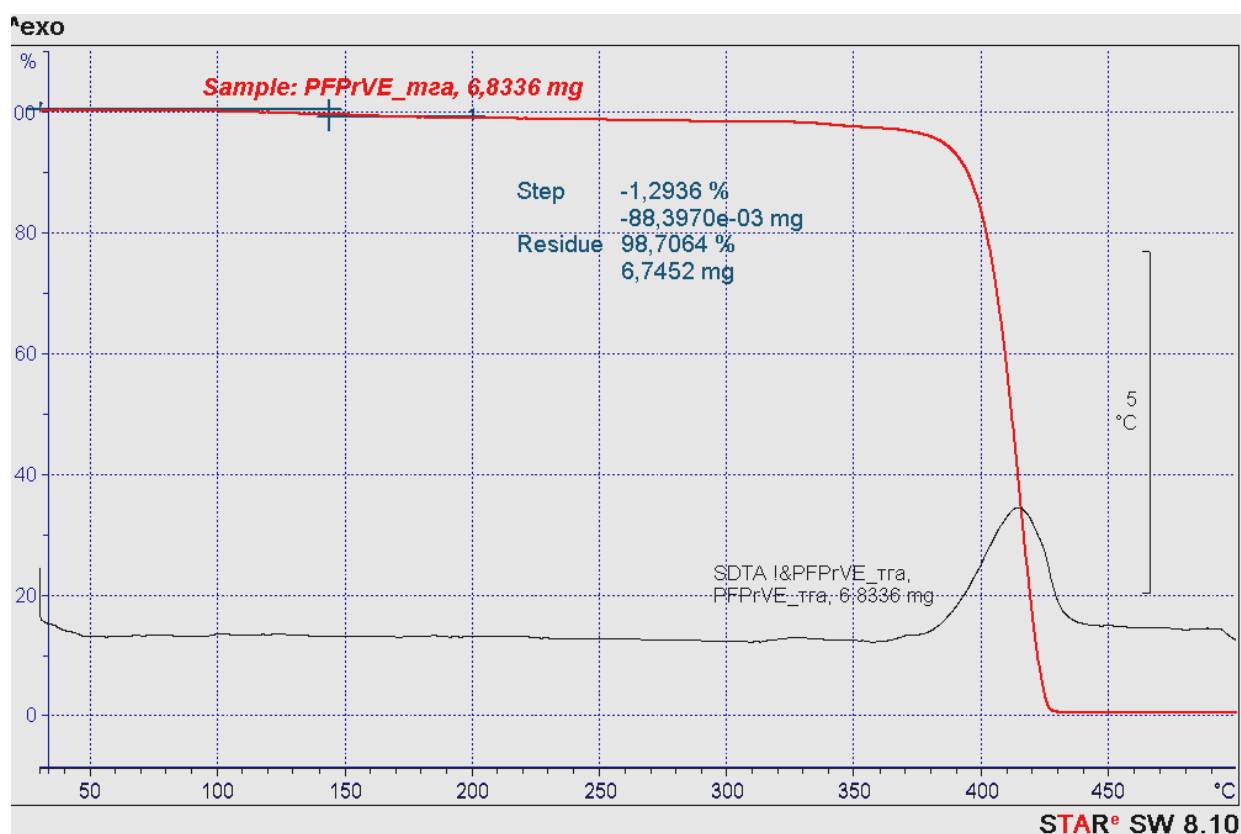


Рис. 3.34 Дериватограмма полимера ПФПВЭ.

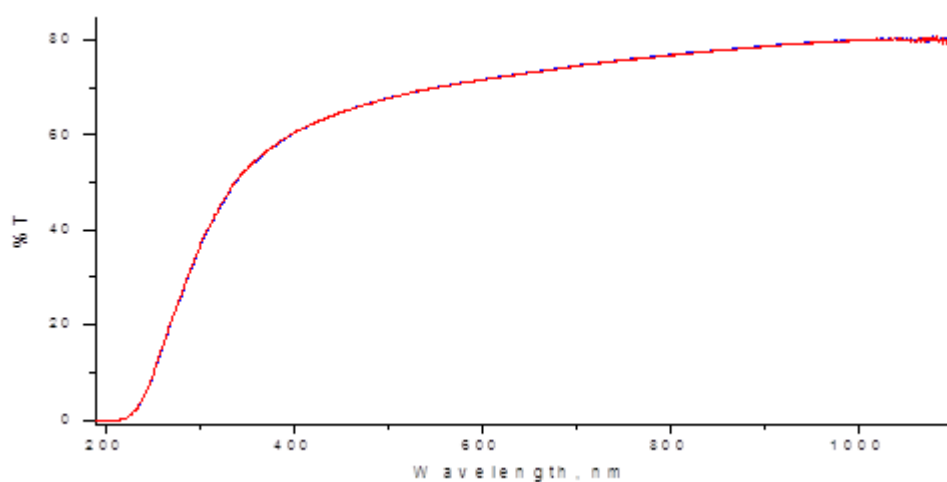


Рис. 3.35. Спектр пропускания полимера ПФПВЭ в УФ и ближней областях.

Полимер оптически прозрачен в УФ и ближней областях. В настоящее время основное внимание в микроэлектронной технике обращается на увеличение скорости работы цифровых микросхем, осуществляющих обработку информации. Наиболее прямой способ увеличения скорости обработки информации – это увеличение тактовой частоты. Сейчас тактовая частота цифрового устройства

лимитируется перекрестными помехами между электрическими линиями связи, которые соединяют микросхемы, размещенные на одной (или нескольких) печатных платах.

Электрические проводники на печатной плате фактически ограничивают частоту повторения импульсов величиной порядка 1 ГГц.

Новый физический подход сводится к тому, что вместо электрических проводников для передачи данных между чипами (и/или внутри чипов) используются диэлектрические волноводы, по которым распространяются оптические сигналы. Это позволяет радикальным образом увеличить тактовую частоту устройств. Таким образом, фактически осуществляется переход к планарным оптическим волноводам (ПОВ).

Надо отметить, что сейчас применение органических полимерных материалов в интегральной оптике, в частности, в качестве ПОВ, ограничено. Однако, полимеры дешевы, технологичны и их оптические характеристики могут варьироваться в широких пределах изменением условий синтеза.

Передача данных будет осуществляться по полимерным волноводам посредством коротких световых импульсов. Принципиально новым моментом является то, что для создания волноводов будут использоваться новые перфторированные полимерные материалы, обладающие повышенной оптической прозрачностью в т.н. «телекоммуникационных» диапазонах длин волн. Предполагается разработка волноводов терагерцевого (ТГц) диапазона частот на основе полимерных волноводов. Спектроскопия полимеров (и других органических материалов) в ТГц диапазоне относится к тематике, представляющий особый интерес.

Диапазон между СВЧ и дальним ИК диапазонами «заслужил» название «терагерцевого провала», и так было до 1985-2000 годов. Причина такого положения в том, что для СВЧ диапазона отношение длины волны к характерному размеру активного элемента обычно много больше 1. Напротив, для ИК диапазона (в том числе для дальнего ИК) имеет место обратное отношение. Для большинства приборов ТГц диапазона размеры активных элементов по

порядку величины совпадают с характерной длиной волны, и это существенно осложняет конструирование таких приборов.

Что касается использования ТГц диапазона, то приборы этого диапазона частот могут быть использованы в медицине, биологии. Значительная часть работ, связанных с освоением нового (терагерцлвого) диапазона, посвящена созданию нанoeлектронных устройств, что требует новых материалов. Часть этих исследований направлена на обнаружение скрытых взрывчатых веществ, спрятанных металлических изделий и т.п.

Естественно, полимерные материалы, из которых изготовлены волноводы (в т.ч. волноводы ТГц диапазона) должны обладать сравнительно малым поглощением на соответствующих частотах. Именно поэтому и предлагается использовать полимеры ПФПВЭ для создания волноводов ТГц диапазона частот.

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.

В статье [67] сообщается, что полимер ПФПВЭ может быть использован в газоразделении. На рис.3.36 приведены изотермы сорбции газов в стеклообразном полимере ПФПВЭ.

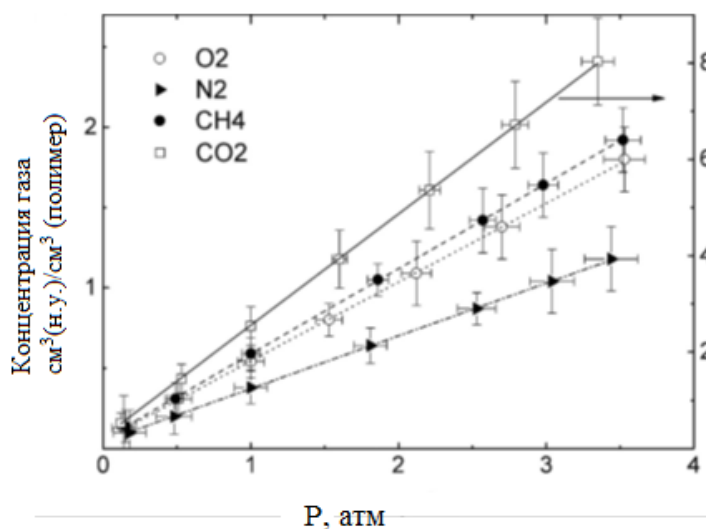


Рис. 3.36. Изотермы сорбции газов в стеклообразном полимере ПФПВЭ при $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Изотермы оказались линейны в исследуемом диапазоне давлений (0,15-3,5 атм). Коэффициенты растворимости нашли как тангенсы углов наклона из этих изотерм (табл. 3.6), где они сравниваются с коэффициентами растворимости S , определенными по соотношению P/D , где P и D – коэффициенты проницаемости и диффузии газа в полимере соответственно. Видно, что рассчитанные двумя независимыми способами коэффициенты растворимости очень хорошо совпадают. В табл. 3.6 также приведены для сравнения коэффициенты растворимости газов в полимере ГФП. Данные для ПГФП взяты из работы [62].

Таблица 3.6.

Коэффициенты растворимости газов ($\text{см}^3(\text{н. у.})/\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) в полимере ПФПВЭ и ПГФП

Газ	Полимер ПФПВЭ		ПГФП
	$S=P/D$	S как тангенсы углов наклона из изотерм сорбции	
O_2	0,49	0,49	0,96
N_2	0,34	0,33	0,66
CO_2	2,25	2,31	4,8
CH_4	0,52	0,53	1,27

Известно, что для коэффициентов растворимости газов и паров в полимерах в полулогарифмических координатах наблюдаются линейные корреляции со свойствами газов, такими как, критическая температура T_c или кипения T_b .

Интересно было проверить такую корреляцию для полимера ПФПВЭ, которая показана на рис. 3.35

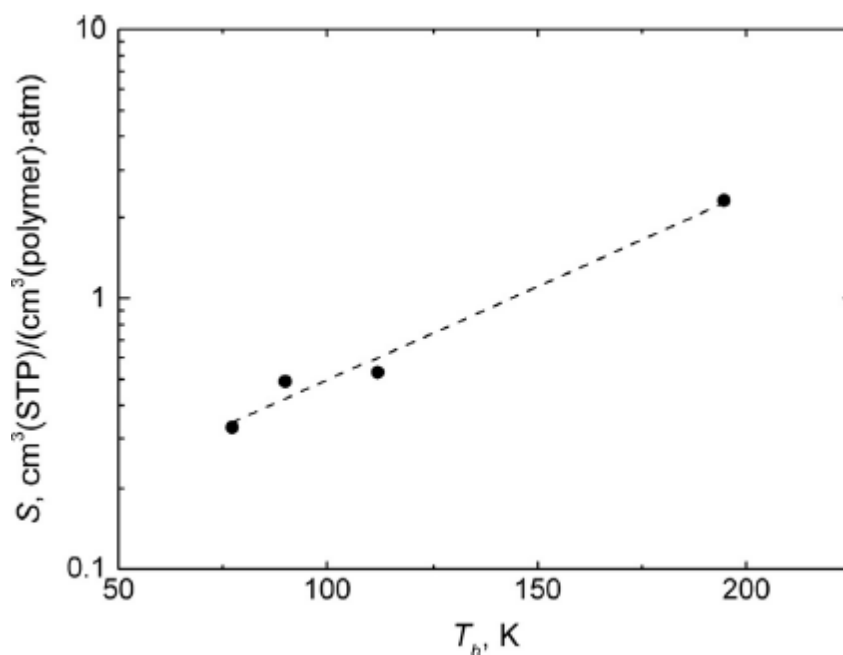


Рис. 3.37. Коэффициенты растворимости газов в ПФПВЭ как функция температуры кипения.

Наклон участка (коэффициент корреляции $R^2 = 0.973$), показанный на рис. 3.37, равен $(70-77) \cdot 10^{-4}$. Коэффициенты газопроницаемости полимера ПФПВЭ и ПГФП представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.7.

Коэффициенты газопроницаемости P (Баррер) газов в полимере ПФПВЭ и ПГФП

Газ	Полимер ПФПВЭ	ПГФП
He	357	597
H ₂	152	312
O ₂	59,4	124
N ₂	20,4	48
CO ₂	141	383
CH ₄	11,3	24

Если сравнить коэффициент проницаемости полимера ПФПВЭ с коэффициентами проницаемости других перфторированных аморфных полимеров он гораздо менее проницаем, чем аморфный тефлон AF2400, хотя его коэффициенты проницаемости намного больше, чем у Сутор и примерно равны коэффициентам проницаемости Nuflon AD60. сравнение селективности полимера ПФПВЭ и ПГФП приведено в табл. 3.8

Таблица 3.8.

Факторы разделения газов в полимере ПФПВЭ и ПГФП

P_i/P_j	Полимер ПФПВЭ	ПГФП
He/H ₂	2,3	1,9
He/CH ₄	31,6	25
O ₂ /N ₂	2,9	2,6
CO ₂ /CH ₄	12,5	16

Если сравнить с целым рядом других известных перфторированных аморфных полимеров, то полимер ПФПВЭ имеет факторы разделения довольно близкие к коэффициентам разделения Nuflon AD60. Новый полимер является гораздо более селективным, чем AF2400. Перфторированные полимеры пригодны в качестве мембранных материалов для разделения такой важной газовой смеси, как He/CH₄. Это особенно актуально при добыче природного газа и извлечении из него He. Коэффициенты диффузии полимера ПФПВЭ примерно такие же, как у ПГФП. В табл. 3.9 даны коэффициенты диффузии газов в полимере ПФПВЭ и ПГФП.

Таблица 3.9.

Коэффициенты диффузии $D \cdot 10^7$ (см²/с) газов в полимере ПФПВЭ и ПГФП

Газ	Полимер ПФПВЭ	ПГФП
O ₂	9,2	9,9
N ₂	4,6	5,5

CO ₂	4,8	6,1
CH ₄	1,6	1,4

Важной задачей является измерение показателя химического потребления кислорода (ХПК) в питьевых, природных и сточных водах. Комплект «Эксперт-003-ХПК» предназначен для массового измерения ХПК по ГОСТ Р 52708-2007 «Вода. Метод определения химического потребления кислорода» во всех типах вод (питьевые, природные, сточные) в диапазоне от 10 до 800 мг/дм³. При разработке прибора возникла проблема найти полимер, обладающий высокой стойкостью к различным агрессивным средам, в том числе кислотным и щелочным, при этом быть проницаемым для кислорода. Такими свойствами, как показал опыт, обладают синтезируемые в ИОХ РАН аморфные перфторполимеры, в том числе и полимер ПФПВЭ.

Полимерные пленки на основе синтезированных автором И. Б. Коноваловой полимеров используются при создании выпускаемых серийно приборов для определения содержания кислорода в различных средах (тест-фотометр «Эксперт-003»).

АНАЛИЗАТОР ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ «ЭКСПЕРТ-003-ХПК»



Рис. 3.38. Анализатор химического потребления кислорода фотометрический «Эксперт-003-ХПК»

3.6 Сополимеризация ПФПВЭ с перфторированными мономерами.

Сополимеры ГФП и других мономеров хорошо известны, однако получить сополимеры с содержанием звеньев ГФП в сополимере свыше 12-15% при обычных условиях трудная задача. Сополимеры с таким содержанием звеньев ГФП рассмотрены в работах [26], [62].

Синтез новых перфторированных сополимеров и их некоторые свойства рассмотрены в работах [73], [74]. 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°C 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 $150\text{-}160^{\circ}\text{C}$. Плотность образцов

соответствовала 2,02 и 2,01 г/см³. На рис. 3.39 и 3.40 представлены ЯМР ¹⁹F – спектры обоих сополимеров.

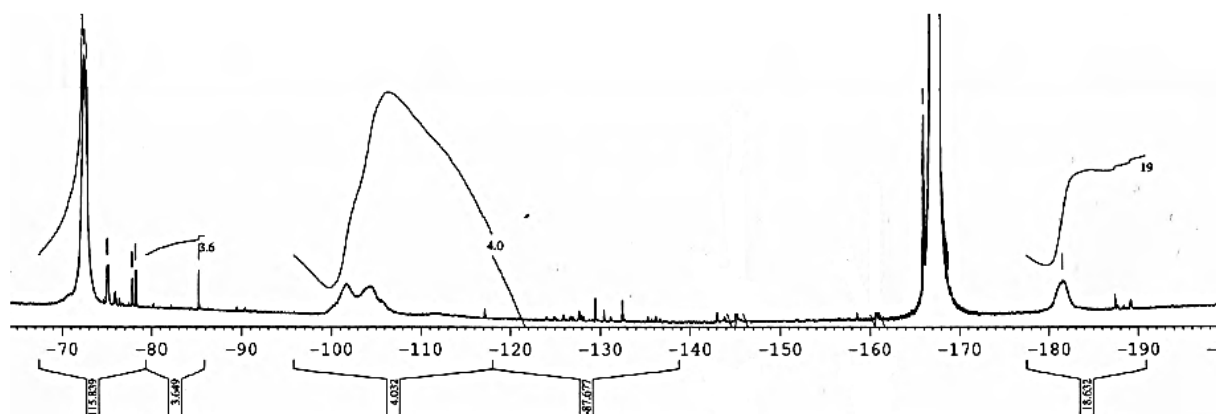


Рис.3.39. ЯМР ¹⁹F – спектр сополимера ГФП и ТФЭ в перфторбензоле.

Сополимер получен термически 12 кбар, 280 °С при парциальном соотношении сомономеров 5:3.

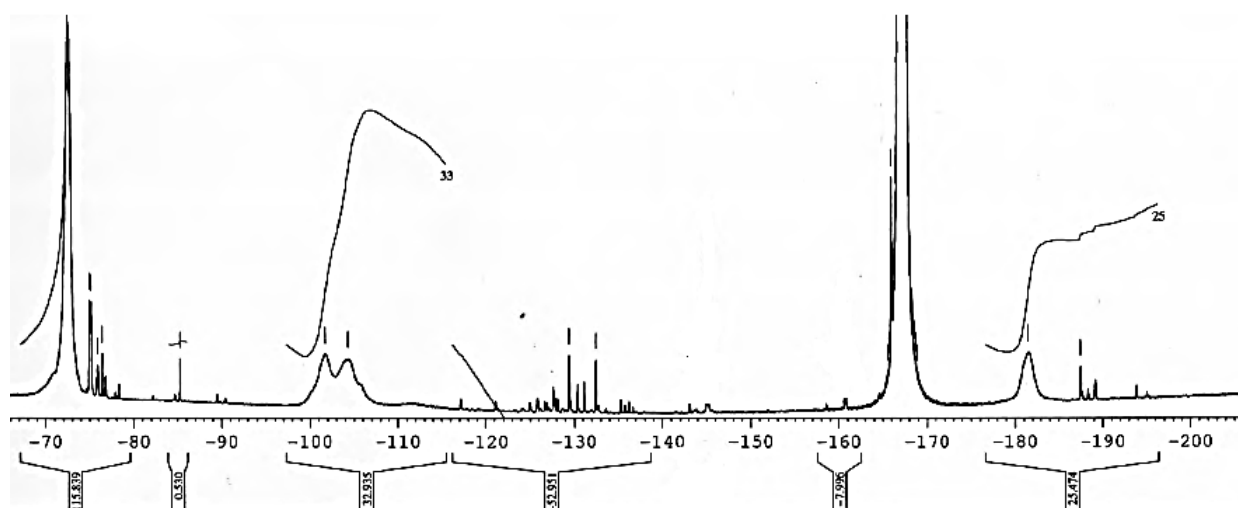
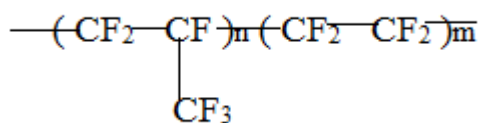


Рис.3.40. ЯМР ¹⁹F – спектр сополимера ГФП и ТФЭ в перфторбензоле.

Сополимер получен термически 12 кбар, 280 °С при парциальном соотношении сомономеров 3:1.

В ЯМР ¹⁹F - спектре обоих сополимеров наблюдаются сигналы находящиеся в областях -72,5 м.д. (область CF₃ группы), -102— -108 м.д.(область CF₂ группы), -130 м.д. (область CF₂ группы), -181 м.д. (область CF группы).

Формулы обоих сополимеров соответствуют структуре:



Данные сополимеры могут применяться в газоразделении. Газотранспортные параметры для обоих сополимерах приведены в таблицах 3.10, 3.11, 3.12.

Таблица 3.10.

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
N ₂	5,5	5,4
CO ₂	59	5,6
CH ₄	1,1	1,3

Таблица 3.11.

Коэффициенты диффузии D*10⁸ (см²/с) газов в полученных сополимерах

Газ	Сополимер состава 0,92:0,08	Сополимер состава 0,95:0,05
O ₂	9,2	9,9
N ₂	4,6	5,5
CO ₂	4,8	6,1
CH ₄	1,6	1,4

Таблица 3.12.

Коэффициенты растворимости газов S (см³(н. у.)/ см³ *с⁻¹) в полученных сополимерах

Газ	Сополимер состава 0,92:0,08	Сополимер состава 0,95:0,05
O ₂	0,99	1,0
N ₂	0,70	0,75
CO ₂	4,9	5,0
CH ₄	1,3	1,2

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. 3.41, 3.42, 3.43, представлены спектры сополимеров ПФПВЭ и ГФП различного состава, полученных при различных условиях.

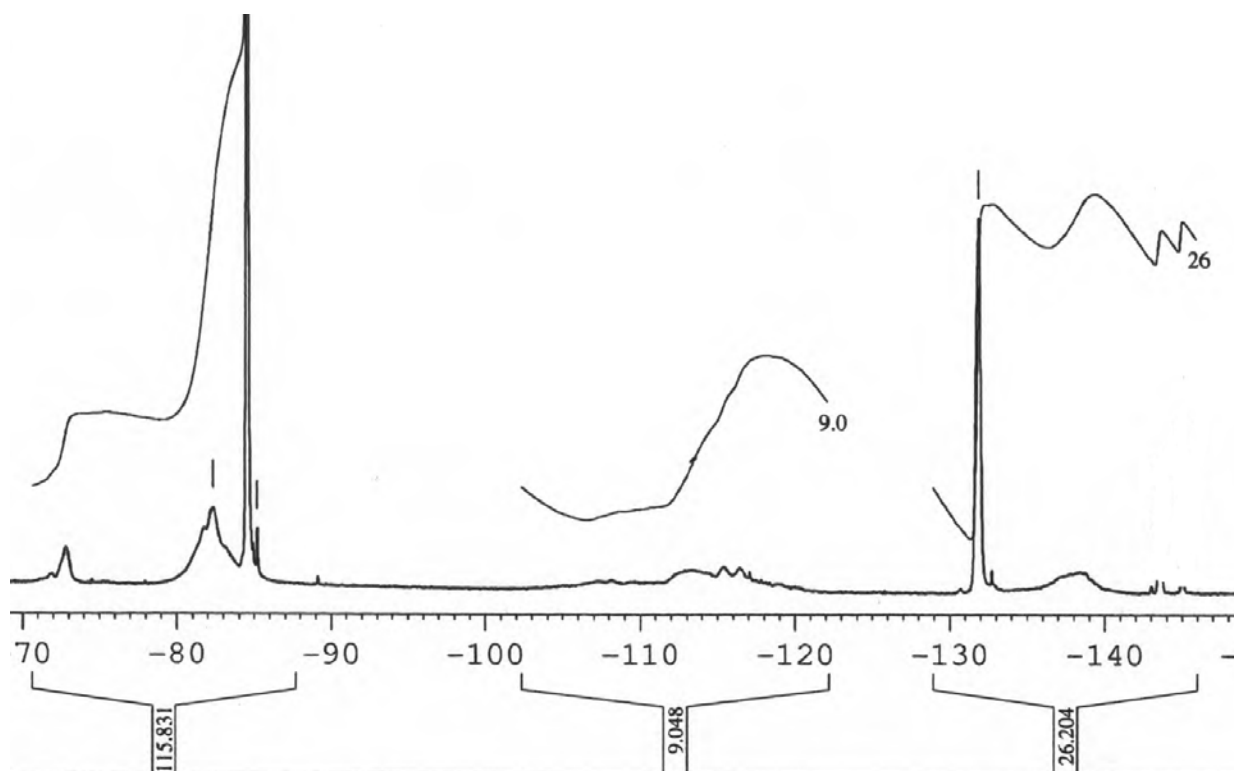


Рис.3.41. ЯМР ^{19}F – спектр сополимера ПФПВЭ и ГФП. Сополимер получен в присутствии инициатора, при 12 кбар, 85 °С, $I=0,0012$ моль/л, при исходном составе смеси ПФПВЭ и ГФП 4:1.

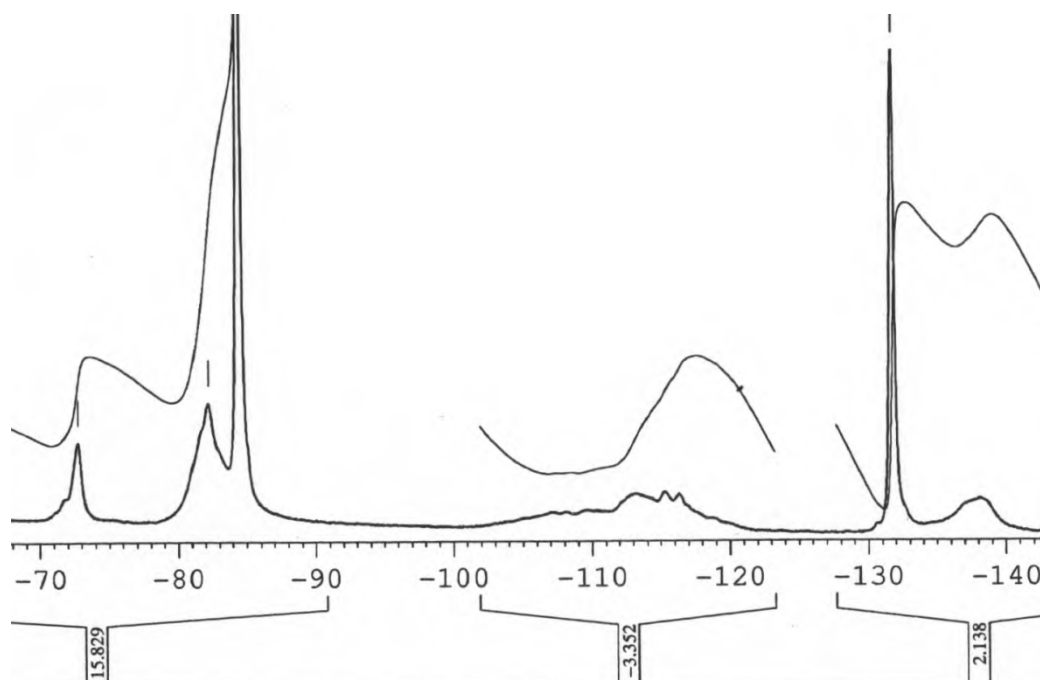


Рис.3.42. ЯМР ^{19}F – спектр сополимера ПФПВЭ и ГФП. Сополимер получен в присутствии инициатора, при 12 кбар, 85 °С, $I=0,0012$ моль/л, при исходном составе смеси ПФПВЭ и ГФП 2:1.

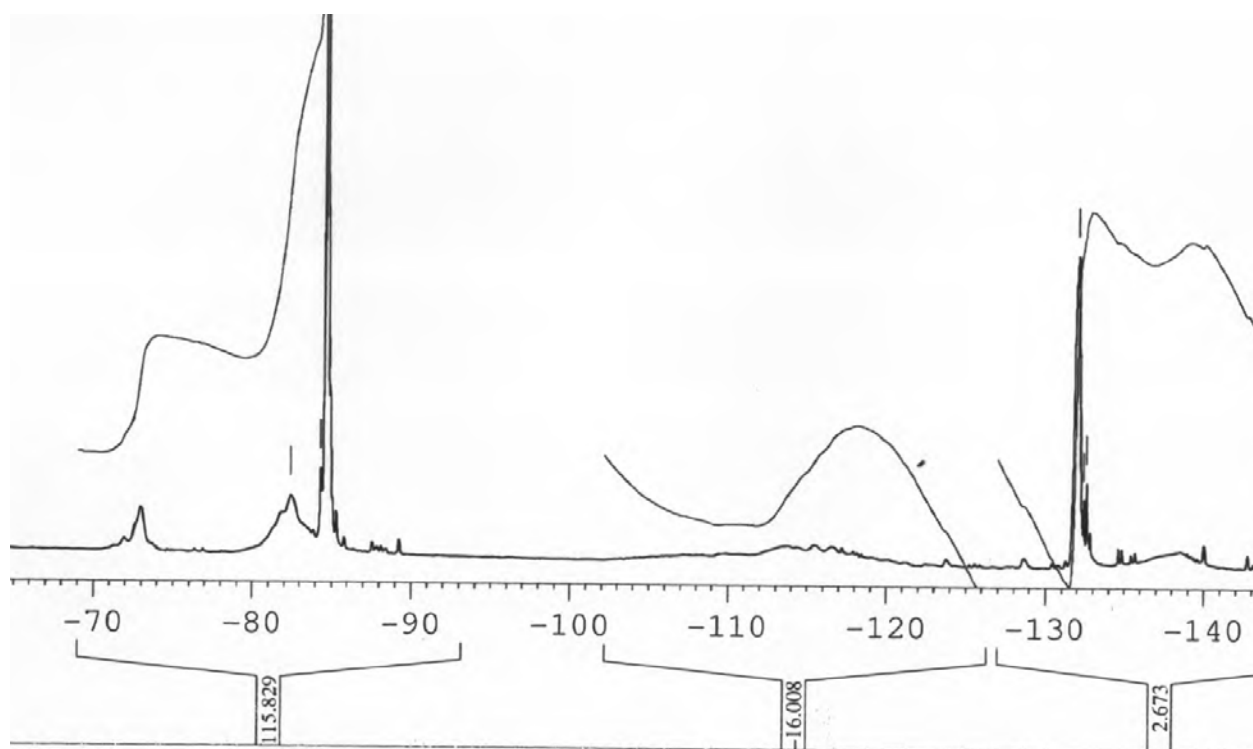
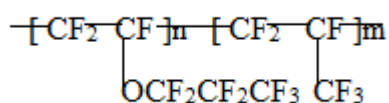


Рис.3.43. ЯМР ^{19}F – спектр сополимера ПФПВЭ и ГФП. Сополимер получен термически, при 12 кбар, 170 °С, при исходном составе смеси ПФПВЭ и ГФП 2:1. В спектрах полученных сополимеров сигналы находятся в областях -82 м.д. (область CF_3 группы ПФПВЭ), -72 м.д. (область CF_3 – групп ГФП), -102— -116 м.д. (область CF_2 групп ПФПВЭ и ГФП), -132 м.д. (область CF_2 группы ПФПВЭ), -82,5 м.д. (область OCF_2 группы), -138 м.д. (область CF группы ПФПВЭ). Формулы обоих сополимеров соответствуют структуре:



В табл. 3.13 даны составы исходных смесей мономеров, составы сополимеров, условия получения сополимеров, вязкости полученных сополимеров.

Таблица 3.13.

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

Состав исходной смеси	давление, кбар	температура, °С	I, моль/л	Состав полученного сополимера	$[\eta]$, дл/г
-----------------------------	-------------------	--------------------	--------------	-------------------------------------	-----------------

ПФПВЭ и ГФП				ПФПВЭ и ГФП	
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 $2,67 \div 10,56$ 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 ($\Delta V=-8,4\text{см}^3/\text{моль}$ при $P=5,28$ кбар, $\Delta V=-13,3\text{см}^3/\text{моль}$ 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. Об этом же говорит и динамика роста мировых рынков основных видов новых материалов до 2020 года. 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 подробно исследованного процесса полимеризации является возможность проводить его без введенных в мономер инициаторов, т.е. термической полимеризацией. Недостатком инициирования пероксидом является необходимость проводить синтез температурах не превышающих 100-120°C. Полученный полимер по своим свойствам (химической стойкости, термостойкости) не уступает полимерам, произведенным выпускаемым фирмой Дюпон. Важным достоинством полимера ПФПВЭ, а также полученных сополимеров на основе ГФП и ТФЭ состава 0,92:0,08 и 0,95:0,05 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 полимеризация ПФПВЭ важны для теории радикальной полимеризации и дополняет фактический материал в развитие радикальной полимеризации виниловых мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаров А.А. Кинетика и механизм термической полимеризации гексафторпропилена при высоких давлениях/ Жаров А.А., Гузьева И.А. // Известия Академии наук, серия Химическая. - 2010. - №6. - С.1199-1205.
2. Lowry R. E. Radiation-induced polymerization of hexafluoropropylene at high temperature and pressure/ Lowry R. E., Brown D. W., Wall L. A. // Journal Polymer Science: Part A-1. - Vol.4. - 1966. - P. 2229.
3. Жаров А. А. Кинетические закономерности полимеризации перфторметилвинилового эфира при высоких давлениях/ Жаров А. А., Николаева О. К. // Журнал «Химическая Физика». - 2010. - Т. 29, №9. - С. 70-77.
4. Ю. Д. Семчиков. Высокомолекулярные соединения: Учебн. для вузов / Юрий Денисович Семчиков. - 2-е изд., стер. - М.: Издательский центр «Академия», 2005. - 368 с.
5. Nicholson A. E. The decomposition of benzol peroxide in solution at high pressure/ Nicholson A. E., Norrish R.G.W. // Discussion. Faraday Society. Vol. 22. – 1956. – P.97.
6. Ewald A. H. Liquid-phase free-radical dissociations at high pressure/ Ewald A. H. // Discussion Faraday Society. Vol. 22. – 1956. - P.138.
7. Walling C. Organic reaction under high pressure. III. Decomposition of benzoyl peroxide/ Walling C., Pellon J. // J. Am. Chem. Soc. - Vol.79. - 1957. - P. 4786.
8. Walling C. Organic reaction under high pressure. V. Decomposition of di-t-butyl peroxide/ Walling C., Metzger G.// J. Am. Chem. Soc. - Vol. 81. -1959. - P. 5365.
9. Merrett F.M. Aspects of polymerization at high pressures/ Merrett F.M., Norrish R. G. W. Proceedings of the Royal Society. A. – Vol. 206. – 1951. – P. 309.
10. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе. Уоллинг./ - М.: Издательство «Иностранная литература», 1960 .

11. Бемфорд К. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений./ Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон П. - М.: Издательство «Иностранная литература», 1961.
12. Whalley E. Structure of Bridgman's black carbon disulphide/ Whalley E.// Canadian Journal of Chemistry. - Vol.38. – 1960. – P. 2105.
13. Novac A. Infrared Spectra and structure of polyaldehydes. III. Polyacetaldehyde and polypropionaldehyde/ Novac A., Whalley E. // Canadian Journal of Chemistry. - Vol.37. – 1959. - P.1710.
14. S. Nishimura. On structure of polyhexafluorobutadiene, yielded by anionic polymerization/ S. Nishimura, A. Nagay, A. Taakashi, T. Narita. // Macromolecules. - Vol. 25. - 1992. - P. 1648-1651.
15. William T. Cesium fluoride catalyzed rearrangement of perfluorodienes to perfluorodialkylacetylenes/ William T., Miller Jr., Werner Frass, Paul R. Resnick// Journal of the American Chemical Society. – Vol. 83. - 1961. - P.1767–1768.
16. W. T. Miller, US Pat., 2567956
17. Коршак В.В., Полякова А. М., Сучкова М. Д. Полимеризация гексафтор-1,3-бутадиена/ Коршак В.В., Полякова А. М., Сучкова М. Д. // Известия АН СССР, сер. Химическая. - 1959. - Т.6. - С.1111-1115
18. Москвин Д.И. Димеризация гексафторбутадиена-1,3 при высоких давлениях/ Москвин Д.И., Жаров А.А., Яковлева И.И.// Журнал физической химии. - 2004. - Т. 78, №5. - С.850-853
19. Жаров А. А. Синтез полимера перфторметилвинилового эфира при высоких давлениях/ Жаров А. А., Николаева О. К. // Известия Академии Наук, сер. Химическая. - 2009. - №2. - С. 463.
20. Brown D. W. Radiation-induced polymerization of 3,3,3-trifluoropropene at high pressure./ Brown D. W. // American Chemical Society. Polymer Preprints. – Vol.6. – 1965. - P. 965.

21. Lowry R. E. Radiation-induced polymerization at high pressure 2,3,3,3-tetrafluoropropene in bulk and with tetrafluoroethylene/ Lowry R. E., Brown D. W., Wall L. // Journal of Polymer Science: Part A-1. - Vol. 9. - 1971. - P. 1999.
22. Lowry R. E. Radiation-induced polymerization of 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoropentene-1 at high pressure/ Lowry R. E., Brown D. W., Wall L. // Journal Polymer Science: Part A-1. - Vol. 8. - 1970. - P. 3483.
23. Lowry R. E. Radiation-induced copolymerization of tetrafluoroethylene and 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoropentene-1 under pressure/ Lowry R. E., Brown D. W., Wall L. A. // Journal of Polymer Science: Part A-1. - Vol. 8. - 1970. - P. 2441.
24. Lowry R. E. Radiation-induced polymerization at high pressure of cis- and trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene in bulk and with tetrafluoroethylene/ Lowry R. E., Brown D. W., Wall L. A. // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. - Vol. 11. - 1973. - P. 1973.
25. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты./ Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С - Л.: «Химия», 1978.
26. Москвин Д.И. Сополимеризация гексафторпропилена и трифторхлорэтилена при высоких давлениях. Свойства сополимеров/ Москвин Д.И., Жаров А.А. // 2-ая Международная конференция "Химия, технология и применение фторсоединений": тезисы докладов. - Санкт-Петербург, 1997. - С. 99
27. Tadashi Narita. γ -Rays radiation-induced homopolymerization of trifluorovinyl heptafluoropropyl ether/ Tadashi Narita, Kazuyuki Enomoto, Yasunari Maekawa, Masaru Yoshida, Mitsuru Ichikawa, Hiroshi Hamana // Journal of Fluorine Chemistry. - Vol. 128. - 2007. - P. 52
28. Hans Millauer. Hexafluoropropene Oxide- A Key Compound in Organofluorine Chemistry/ Hans Millauer, Werner Schwertfeger, and Günter Siegemund // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. - Vol. 24. - 1985. - P. 161
29. P.R. Resnick. Teflon AF Amorphous Fluoropolymers/ P.R. Resnick, W.H. Buck. // J. Scheirs (Ed.) Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications, John Wiley & Sons. - New York, 1997. - P. 397-419.

- 30.E.N. Squire. Optical fibers comprising cores clad with amorphous copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole. E. I. Du Pont de Nemours and Company, U.S. Patent 4,530,569. - 1985.
- 31.E.N. Squire. Amorphous copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole. E. I. Du Pont De Nemours and Company, U.S. Patent 4,754,009. - 1988.
- 32.M. Nakamura, I. Kaneko, K. Oharu, G. Kojima, M. Matsuo, S. Samejima, M. Kamba. Cyclic Polymerization. Asahi Glass Company, Ltd., U.S. Patent 4,910,276. - 1990.
- 33.P. Colaianna, G. Brinati, V. Arcella. Amorphous perfluoropolymers, Ausimont, U.S. Patent 5,883,177. - 1999.
- 34.M. Navarrini, V. Tortelli, P. Colaianna, J. Abusleme. Perfluorodioxoles, the preparation process there of, and homopolymers and copolymers obtained there from. Ausimont S.p.A. U.S. Patent EP 0633257 B1. - 1997.
- 35.S.M. Nemser. Perfluorodioxole Membranes, Air Liquide, U.S. Patent Patent 5,051,114. -1991.
- 36.I. Pinnau. Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinatedcopolymer membranes based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxoletetrafluoroethylene/ I. Pinnau, L.G. Toy. // Journal of Membrane Science. - Vol. 109. - 1996. – P.125-133.
- 37.T.C. Merkel. Hydrocarbon and Perfluorocarbon Gas Sorption in Poly(dimethylsiloxane), Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), and Copolymers of Tetrafluoroethylene and 2,2-Bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole/ T.C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman// Macromolecules. - Vol.32. – 1999. P.370-374.
- 38.R.S. Prabhakar. Gas and Vapor Sorption and Permeation in Poly(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene)/ R.S. Prabhakar, B.D. Freeman, I. Roman. // Macromolecules. - Vol.37. - 2004. – P. 7688-7697.
- 39.V. Arcella. A study on a perfluoropolymer purification and its application to membrane formation/ V. Arcella, P. Colaianna, P. Maccone, A. Sanguineti, A.

- Gordano, G. Clarizia, E. Drioli. // *Journal of Membrane Science*. - Vol.163. – 1999. - P.203-209.
- 40.V. Arcella. High Performance Perfluoropolymer Films and Membranes/ V. Arcella, A. Ghielmi, G. Tommasi // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* - Vol.984. - 2003. - P.226-244.
- 41.A.Y. Alentiev. High transport parameters and free volume of perfluorodioxole copolymers/ A.Y. Alentiev, Y.P. Yampolskii, V.P. Shantarovich, S.M. Nemser, N.A. Plate // *Journal of Membrane Science*. - Vol.126. - 1997. – P.123-132.
- 42.A.Y. Alentiev. Gas and Vapor Sorption, Permeation, and Diffusion in Glassy Amorphous Teflon AF1600/ A.Y. Alentiev, V.P. Shantarovich, T.C. Merkel, V.I. Bondar, B.D. Freeman, Y.P. Yampolskii // *Macromolecules*. - Vol.35. - 2002 P.9513-9522.
- 43.V.I. Bondar. Sorption of Gases and Vapors in an Amorphous Glassy Perfluorodioxole Copolymer/ V.I. Bondar, B.D. Freeman, Y. Yampolskii // *Macromolecules*. Vol.32. - 1999. - P.6163-6171.
- 44.T.C. Merkel. Gas Sorption, Diffusion and Permeation in Poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene)/ T.C. Merkel, V.I. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, Y. Yampolskii // *Macromolecules*. - Vol.32. – 1999. - P.8427-8440.
- 45.Z. Cui. Recent progress in fluoropolymers for membranes/ Z. Cui, E. Drioli, Y.M. Lee // *Progress in Polymer Science*. - Vol.39. - 2014. - P.164-198.
- 46.T.C. Merkel. Gas and Vapor Transport Properties of Perfluoropolymers, in: B.D. Freeman, I. Pinnau, Y. Yampolskii (Eds.)/ T.C. Merkel, I. Pinnau, B.D. Freeman, R.S. Prabhakar // *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separations*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England. – 2006. - P. 251-270.
- 47.M.G. De Angelis. Gas Sorption and Dilation in Poly(2,2-Bis(Trifluoromethyl)-4,5-Difluoro-1,3-Dioxole-Co-Tetrafluoroethylene): Comparison of Experimental Data with Predictions of the Nonequilibrium Lattice Fluid Model/ M.G. De Angelis, T.C. Merkel, V.I. Bondar, B.D. Freeman, F. Doghieri, G.C. Sarti // *Macromolecules*. - Vol.35. - 2002. - P.1276-1288.

- 48.W. Song. Modeling alkane + perfluoroalkane interactions using al-atom potentials: Failure of the usual combining rules/ W. Song, P.J. Rossky, M. Maroncelli // Journal of Chemical Physics. - Vol.119. - 2003. - P.9145-9162.
- 49.I. Pinnau, Z. He, A.R. Da Costa, K.D. Amo, R. Daniels. Gas separation using C3+hydrocarbon-resistant membranes. U.S. Patent 6,361,582. - 2002.
- 50.I. Pinnau, Z. He, A.R. Da Costa, K.D. Amo, R. Daniels. Gas separation using organic-vaporresistant membranes. U.S. Patent 6,361,583. - 2002.
- 51.R. Prabhakar. Application of hydrocarbon—fluorocarbon interactions in membrane-based gas separations/ R. Prabhakar, B. Freeman // Desalination. - Vol.144. - 2002. - P.79-83.
- 52.Y. Huang. Ethanol Dehydration Using Hydrophobic and Hydrophilic Polymer Membranes/ Y. Huang, J. Ly, D. Nguyen, R.W. Baker // Industrial & Engineering Chemistry Research. - Vol.49. - 2010. - P.12067-12073.
- 53.Y. Huang. Perfluoro—coated Hydrophilic Membranes with Improved Selectivity/ Y. Huang, R.W. Baker, J.G. Wijmans // Industrial & Engineering Chemistry Research. - Vol.52. - 2012. - P.1141-1149.
- 54.V. Smuleac. Novel perfluorinated polymer-based pervaporation membranes for the separation of solvent/water mixtures/ V. Smuleac, J. Wu, S. Nemser, S. Majumdar, D. Bhattacharyya // Journal of Membrane Science. - Vol.352. - 2010. - P.41-49.
- 55.T.C. Merkel. Comparison of Hydrogen Sulfide Transport Properties in Fluorinated and Nonfluorinated Polymers/ T.C. Merkel, L.G. Toy // Macromolecules. - Vol.39. - 2006. - P.7591-7600.
- 56.Z.P. Smith. Gas Solubility in Perfluoropolymers and Hydrocarbon-Based Polymers for Applications in Hydrogen Separation/ Z.P. Smith, R.R. Tiwari, T.M. Murphy, D.F. Sanders, K.L. Gleason, D.R. Paul, B.D. Freeman // North American Membrane Society Annual Meeting, Boise, ID, 2013.
- 57.Z.P. Smith. Influence of Diffusivity and Sorption on Helium and Hydrogen Separations in Hydrocarbon, Silicon, and Fluorocarbon-Based Polymers/ Z.P. Smith, R.R. Tiwari, M.E. Dose, K.L. Gleason, T.M. Murphy, D.F. Sanders, G.

- Gunawan, L.M. Robeson, D.R. Paul, B.D. Freeman // *Macromolecules*. - Vol.47. - 2014. - P.3170-3184.
- 58.L.M. Robeson. The upper bound revisited/ L.M. Robeson // *Journal of Membrane Science*. - Vol.320. – 2008. - P.390-400.
- 59.L.M. Robeson. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes/ L.M. Robeson // *Journal of Membrane Science*. - Vol.62. - 1991. - P.165-185.
- 60.J.S. Chiou. Gas permeation in a dry Nafion membrane/.S. Chiou, D.R. Paul // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - Vol.27. - 1988. - P.2161-2164.
- 61.R.S. Prabhakar. Gas and Vapor Sorption, Permeation, and Diffusion in Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoromethyl vinyl ether)/ R.S. Prabhakar, M.G. De Angelis, G.C. Sarti, B.D. Freeman, M.C. Coughlin // *Macromolecules*. - Vol.38. – 2005. – P.7043-7055.
- 62.N.A. Belov. Gas transport and free volume in hexafluoropropylene polymers/ N.A. Belov, A.A. Zharov, A.V. Shashkin, M.Q. Shaikh, K. Raetzke, Y.P. Yampolskii // *Journal of Membrane Science*. - Vol.383. - 2011. – P.70-77.
- 63.Yoshiyuki Okamoto. New Perfluoro-Dioxolane-Based Membranes for Gas Separations/ Yoshiyuki Okamoto, Hao Zhang, Frantisek Mikes, Yasuhiro Koike, Zhenjie He, and Timothy C. Merkel // *Journal of Membrane Science*. - Vol.545. - 2014. – P. 545
- 64.Болгарский А. В. и др. Термодинамика и теплопередача/ Болгарский А. В. - М., 1964.
- 65.US Pat. 3132123. - *Chem. Abstrs.* - 1964. - 5.
- 66.А. А. Жаров. Синтез аморфного гомополимера перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях/ А. А. Жаров, И. Б. Коновалова, Е. В. Полунин // *Известия Академии наук, сер. Химическая*. - 2016. - № 1. - С. 233-236
- 67.N. Belov. A new polymer, poly(perfluoropropylvinylether) and its comparison with other perfluorinated membrane materials/ N. Belov, Yu. Nizhegorodova,

- A. Zharov, I. Konovalova, V.Shantarovich, Yu.Yampolskii // Journal of Membrane Science. - Vol. 495. - 2015. - P. 431-438.
68. А. А. Жаров. Синтез аморфного полимера перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях/ А. А. Жаров, И. Б. Коновалова, Е. В. Полунин // Конференция-Конкурс научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС РАН: сборник тезисов докладов. - Москва, 2015. - С. 47.
69. А.А. Жаров. Синтез полимера перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях. Механизм и закономерности полимеризации/ А.А. Жаров, И.Б. Коновалова// VI Молодежная Конференция ИОХ РАН: сборник тезисов докладов. - Москва, 2014. - С. 136.
70. Берлин Ал. Ал. Кинетический метод в синтезе полимеров /Берлин Ал. Ал. - М.: «Химия», 1973.
71. А. А. Жаров. Термодинамические особенности полимеризации перфторпропилвинилового эфира при высоком давлении/ А. А. Жаров, И. Б. Коновалова// Химическая Физика. - 2016. – Т. 35, № 7. - С. 76–78.
72. И. Б. Коновалова. Термодинамические особенности полимеризации перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях/ И. Б. Коновалова, А. А. Жаров // XI Всероссийская конференция «Химия фтора», ИНЭОС РАН: сборник тезисов докладов. - Москва, 2016. - С. 183.
73. Р. Ю. Никифоров. Газотранспортные свойства сополимеров на основе гексафторпропилена и тетрафторэтилена/ Р. Ю. Никифоров, И. Б. Коновалова, Н. А. Белов. // XI Всероссийская конференция «Химия фтора», ИНЭОС РАН: сборник тезисов докладов. - Москва, 2016. - С. 150.
74. Р.Ю. Никифоров. Газотранспортные свойства сополимеров на основе гексафторпропилена и тетрафторэтилена/ Р.Ю. Никифоров, И.Б. Коновалова, Н.А. Белов // XIII Всероссийская научная конференция с международным участием «Мембраны-2016». - Нижний Новгород, 2016. - С. 230-231.

