

На правах рукописи

ЛЕБЕДЕВ НИКОЛАЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ



СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
ФТОРМОНОМЕРА С НИТРИЛЬНОЙ
ГРУППОЙ И АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ
ФТОРЭЛАСТОМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Санкт-Петербург
2009 г.



003476602 3

Работа выполнена в ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В.Лебедева»

Научный руководитель –
доктор химических наук, профессор Губанов
Виктор Андреевич

Официальные оппоненты –
доктор технических наук Соколов
Лев Федорович

доктор химических наук, профессор Скворцов
Николай Константинович

Ведущая организация – ФГУП Российский Научный Центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург.

Защита состоится « 29 » сентября 2009 г. в 15 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.230.05 при государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, тел. 494-93-75, факс: 712-77-91.
E-mail: dissovet@iti-gti.ru.

Автореферат разослан « 09 » ИЮЛЯ 2009 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета Д 212.230.05
д.х.н., профессор



Ищенко М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ужесточающиеся требования к надежности и безопасности использования материалов, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях, ставят перед полимерным материаловедением задачу создания термоагрессивостойких композиций со значительно улучшенным комплексом физико-механических и физико-химических свойств.

Фторполимеры обладают уникальным сочетанием качеств: высокой термической стабильностью, химической стойкостью, инертностью к растворителям, низкой энергией поверхности, что предопределило их применение в самых различных областях техники (ракетно-космической, авиационной, автомобильной, нефтехимической и др.). Объектом пристального внимания являются фторэластомеры, поскольку обеспечивают возможность создания эластичных изделий, способных к длительной работе в жестких условиях эксплуатации.

Как правило, фторэластомеры получают радикальной сополимеризацией основных фтормономеров: тетрафторэтилена (ТФЭ), винилиденфторида (ВДФ), гексафторпропена (ГФП) и перфторметилвинилового эфира (ПФМВЭ). Полностью фторированные эластомеры (перфторэластомеры) являются эластичными аналогами политетрафторэтилена и имеют аналогичную термическую и химическую стойкость. Для придания перфторэластомерам способности вулканизоваться, в состав полимерной цепи необходимо вводить мономеры, содержащие функциональные реакционноспособные группы. Поэтому разработка способов получения функциональных фтормономеров (ФМ), фторэластомеров и вулканизатов на их основе, способных к эксплуатации в экстремальных условиях, является чрезвычайно актуальной задачей.

Нахождение взаимосвязи между микроструктурой фторэластомера и его физико-механическими характеристиками, проявляющиеся в свойствах вулканизатов имеет большое практическое значение.

Целью настоящей работы является:

1. Исследование процесса синтеза ФМ с нитрильной группой – ФМ-21 – изомерных перфтор-8-циан-8-метил-3,7-диокса-1-октена и перфтор-8-циан-

5-метил-3,6-диокса-1-октена и получение вулканизуемых фторэластомеров с ним.

2. Разработка методик оценки состава и микроструктуры полученных фторэластомеров.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

– анализ литературных данных и экспериментальная проверка различных методов синтеза диформалонил дифторида (МДФ) – исходного продукта для получения ФМ-21.

– выявление стадий синтеза ФМ-21, определяющих эффективность процесса. Изучение структуры промежуточных, побочных и конечных продуктов.

– синтез фторэластомеров с применением ФМ-21, анализ свойств полученных фторэластомеров и вулканизатов на их основе.

– подбор математических моделей для описания микроструктуры полученных фторэластомеров по данным ЯМР ^{19}F .

Объектами исследования в данной работе являлись фторэластомеры, фтормономеры, полупродукты и их структура.

Предметом исследования диссертационной работы было изучение закономерностей синтеза функциональных мономеров, их полупродуктов, фторэластомеров и свойств вулканизатов на их основе.

Научная новизна. Впервые проведено исследование способа синтеза МДФ каталитическим разложением оксида пентафтораллилфторсульфата (ОАФС) под действием фторид-иона и определены условия, обеспечивающие выход МДФ до 54% мол.

Установлено влияние структуры перфторкарбоновых кислот на направление пиролитических процессов приводящих к получению соответствующих изомеров перфторалкилвиниловых эфиров и определено их соотношение в ФМ.

Выявлено влияние степени композиционной неоднородности фторэластомеров на термостойкость и физико-механические свойства их вулканизатов.

Предложена математическая модель, адекватно описывающая распределение макромолекул по составу при сополимеризации ТФЭ и ПФМВЭ.

Показано, что на основе данных ЯМР ^{19}F , характеризующих микроструктуру фторполимеров, можно прогнозировать их свойства.

Практическая ценность и реализация результатов работы.

Разработаны 3 способа синтеза МДФ и проанализированы стадии его переработки, что позволило диверсифицировать технологию получения функционального фтормономера с нитрильной группой и повысить эффективность процесса в целом.

- найдены условия получения МДФ через разложение ОАФС, выход 54%мол. Процесс реализован в опытном производстве.

- реализован одностадийный синтез МДФ методом электрохимического фторирования диметил малоната с выходом 32%мол.

- предложен эффективный метод синтеза МДФ через промежуточное бромирование производных малоновой кислоты с последующим фторированием с выходом 45%мол.

При исследовании процессов циклизации, сопровождающих пиролиз продукта присоединения гексафторпропеноксида (ГФПО) к МДФ, подобраны условия селективного получения полупродукта синтеза ФМ-11 – метилкарбокисперфторэтилвинилового эфира.

Синтезированы новые циклические кетали перфтор-2-метил-1-оксалан-3-она, являющиеся перспективными растворителями, инертными к нуклеофильным реагентам и окислителям.

На основе анализа спектров ЯМР ^{19}F разработана методика определения состава изомерных смесей мономеров на основе продуктов присоединения двух и более молекул ГФПО к МДФ (ФМ-21 и ФМ-31).

Разработана адекватная методика расчета состава сополимеров ТФЭ/ПФМВЭ/ФМ-21 и оценка степени композиционной неоднородности по составу по данным спектров ЯМР ^{19}F .

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на международной конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Россия, Санкт-Петербург, 2005 г); 7-ой конференции «Химия Фтора», посвященной 100-летию академика И.Л.Кнунянца (РАН, Россия, Москва, 2006 г); международной конференции «Современные материалы и технологии» (Китай, Пекин, 2006 г); первой всероссийской научно-практической конференции с международным

участием «Фторполимерные материалы. Научно-технические, производственные и коммерческие аспекты» (Кирово-Чепецк, 2008 г); доложены на семинарах и межлабораторных совещаниях в ФГУП «НИИСК им. ак. С.В.Лебедева».

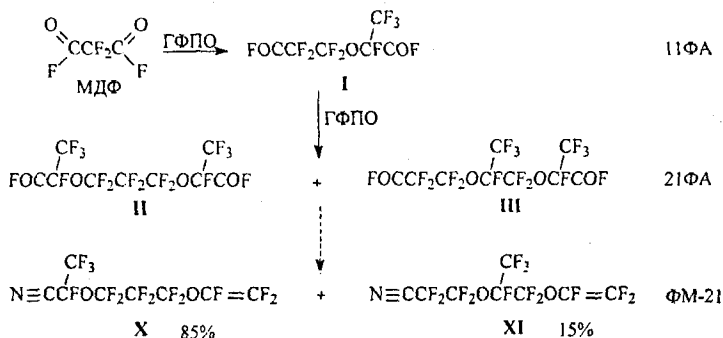
Публикации. По материалам работы опубликованы 5 статей, тезисы 5 докладов и получен патент.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы из 142 ссылок. Работа изложена на 129 страницах, включая 20 рисунков и 22 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Состояние проблемы, цель и задачи исследования

Изложены современные представления о фторэластомерах и отражена роль ФМ содержащих ω -нитрильную группу, обеспечивающих максимальную термостабильность вулканизатам. Отмечено, что фтормономер ФМ-21 является смесью изомеров, что предопределено различной реакционной способностью ацилфторидных групп структуры I' при синтезе:



*нумерация формул совпадает с текстом диссертации

Поставлена задача получения МДФ наиболее эффективным способом, как ключевого соединения для синтеза ФМ-21. Приведен критический обзор способов, характеризующий возможности его получения.

Анализ стадий получения ФМ-21 показал, что наиболее критичной стадией существующего способа его синтеза является пиролитическое декарбоксилирование с образованием виниловых эфиров.

Анализ свойств фторэластомеров показал, что существенное влияние на их свойства может оказывать композиционная неоднородность.

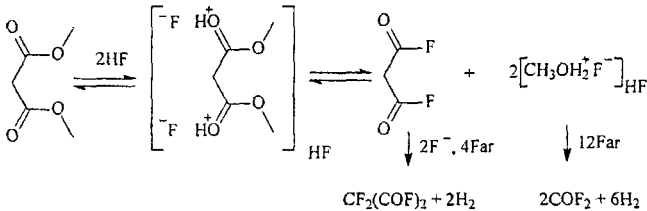
На основе анализа литературных данных обоснована необходимость разработки представленной проблемы.

Глава 2. Обсуждение результатов

2.1. Синтез диформалонил дифторида

2.1.1. Синтез МДФ электрохимическим фторированием (ЭХФ)

Исследована возможность получения МДФ через ЭХФ диметилового эфира малоновой кислоты по схеме:

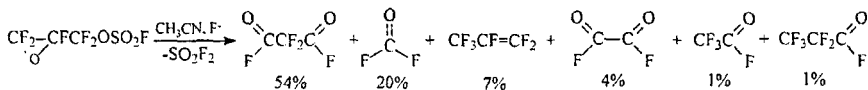


Предложенный метод низкотемпературного приготовления раствора субстрата в безводном HF и фторирование его в лабораторном электролизере (объем 0.46 л) с двойным контуром циркуляции электролита (анодная плотность тока 1.9-2.0 А/дм², температура электролита 7-9°C) позволили получить МДФ с выходом до 32%мол. Преимуществом способа являются доступное сырье и одностадийность процесса. Недостатки: аппаратное оформление, обеспечение безопасности при образовании такого побочного продукта как монооксид фтора и необходимость выделения целевого продукта из смеси фтористого водорода, трифторацетилфторида и карбонилдифторида.

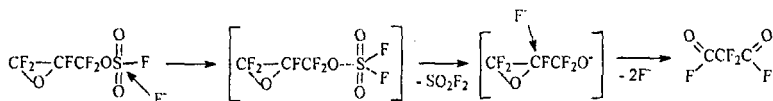
2.1.2. Синтез МДФ разложением оксида пентафтораллилфторсульфата.

Синтез МДФ заключается в присоединении триоксида серы к гексафторпропену с образованием перфтораллилфторсульфата с

последующим жидкофазным термическим окислением до оксида пентафтораллилфторсульфата (ОАФС) и разложением последнего по схеме



В результате изучения стадии разложения ОАФС установлено, что основной процесс, приводящий к образованию МДФ, происходит под действием фторид-аниона с последовательным элиминированием сульфурилдифторида и изомеризацией оксиранового цикла:

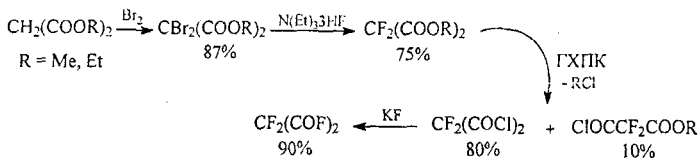


Эффективными нуклеофильными агентами, с точки зрения протекания реакции с максимальным содержанием МДФ в продуктах реакции, оказались фторид калия в присутствии активаторов [диоксана, диглима, тетраглима, этиленгликоля, олигомеров полиэтиленгликоля (M = 400-1500)] и комплекс $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$ в среде ацетонитрила. Оптимальные результаты по разложению ОАФС с выходом МДФ до 54 %мол. были получены в лабораторных условиях в стеклянной аппаратуре.

Преимуществом способа является использование промышленных фторированных реагентов, позволяющее избежать стадии фторирования. Основным недостатком является необходимость проведения низкотемпературной ректификации для выделения МДФ из смеси фторированных побочных продуктов.

2.1.3. Синтез МДФ через промежуточное галогенирование производных малоновой кислоты.

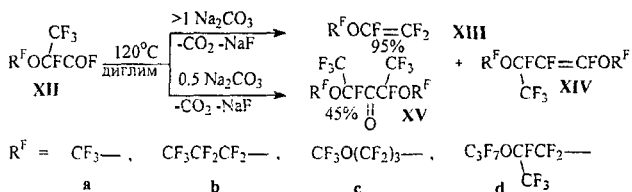
Предложен и проверен эффективный четырехстадийный способ получения МДФ через бромирование диэфира малоновой кислоты с последующим фторированием его дибромидом трис-гидрофторидтриэтиламино, хлорированием гексахлор *n*-силолом (ГХПК) с образованием диформалонил дихлорида и его фторированием с общим выходом 45%:



Преимущество способа – высокая степень чистоты МДФ.

2.2. Процесс пиролиза фторангидридов перфторкислот.

В процессе пиролиза перфтор-2-алкоксипропионилфторидов, наряду с перфторалкилвиниловыми эфирами были обнаружены продукты димеризации, идентифицированные как бисперфтор-2-окса-1-метилалкилкетоны и линейные димеры виниловых эфиров:



Выходы продуктов существенно зависят от мольного соотношения перфторацилфторида и карбоната натрия (рисунок 1).

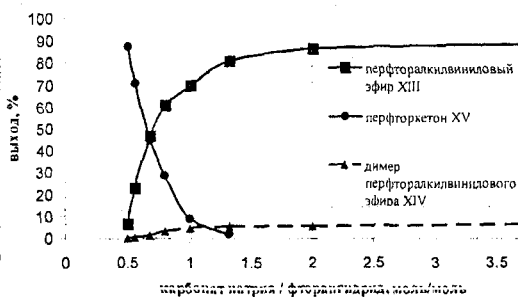


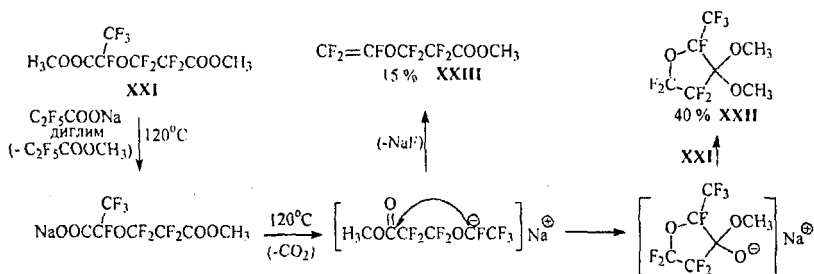
Рисунок 1.

Зависимость выхода продуктов пиролиза перфтор-2-алкоксипропионилфторидов от соотношения реагентов

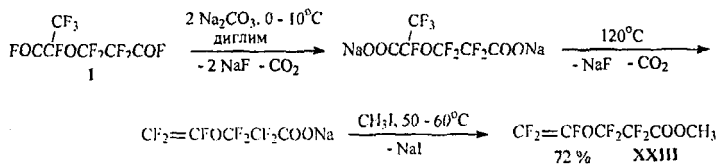
На первой стадии реакции образуется натриевая соль перфтор-2-алкоксипропионата. Пиролитическое декарбоксилирование приводит к образованию промежуточного реакционного карбаниона, который, в зависимости от соотношений исходных реагентов, как стабилизируется с выбросом фтораниона, давая перфторалкилвиниловый эфир XXVI, так и взаимодействует с исходным субстратом XXV с образованием кетона XXVII или реагирует с виниловым эфиром XXVI с образованием димера XXVIII.

2.3. Процессы циклизации при пиролизе производных перфтороксаалкандикарбоновых кислот.

С целью получения винилового эфира, диметилперфтор-2-метил-3-оксагексаноат-1,6 **XXI** был подвергнут пиролизу на эквимолярном количестве пентафторпропионата натрия. Исследование продуктов показало, что выход метилкарбоксиперфторэтилвинилового эфира **XXIII** не превышал 15%. Основным продуктом являлся 3,3-диметоксиперфтор-2-метилоксалан **XXII**, идентифицированный по данным ЯМР ^{19}F , ^1H и масс-спектрометрии. Вероятно, в этих условиях промежуточно образующийся карбанион предпочтительно стабилизируется внутримолекулярной циклизацией с переносом заряда с последующей переэтерификацией по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ с образованием **XXII**:



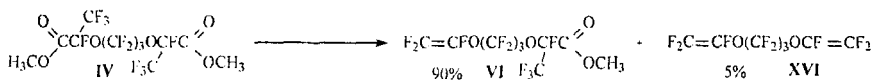
Избежать циклизации при получении винилового эфира **XXIII** позволило различие в активности первичной и вторичной карбоксильных групп в процессе пиролиза натриевых солей при использовании двойного эквивалента соды на моль субстрата **I** и соответствующего температурного режима:



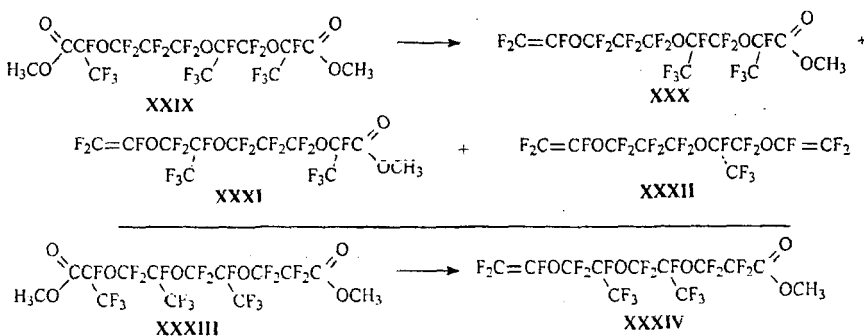
Вероятно, в этих условиях происходило декарбоксилирование с образованием винилового эфира только по вторичной карбоксильной группе с образованием эфира **XXIII** с высоким выходом. Далее сложноеэфирная группа продукта **XXIII** была преобразована в соответствии со схемой (с. 6) до нитрильной с образованием целевого ФМ-11.

2.4. Исследование состава изомерной смеси ФМ-21 и ФМ-31.

Различие в активности ацилфторидных групп в структурах **I-III** связано с положением их при фторметиновой и дифторметиленовой группами. Это различие проявляется также в активности карбоксильных групп в смеси **IV** и **V** при пиролизе, когда декарбоксилирование происходит по вторичной карбоксильной группе:



Такое же различие в активности ацилфторидных групп сохраняется при присоединении третьей молекулы ГФПО с образованием смеси изомеров перфтортриоксатриметилдодеканоилдифторидов, что было подтверждено анализом их спектра ЯМР ^{19}F в форме диметилвых эфиров. После пиролиза смеси выделена фракция трех различных изомеров виниловых эфиров (31ВМ), идентифицированных по разрешенным мультиплетам сигналов фтора виниловых групп изомеров, и индивидуальный продукт перфтор-1,6-дивинилокси-3-окса-2-метилгексан **XXXII** в соответствии со схемами



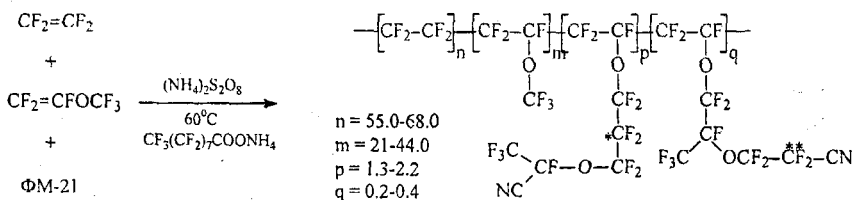
На основании данных ЯМР ^{19}F были идентифицированы компоненты и рассчитан состав изомерной смеси мономера ФМ-31 (таблица 1).

Таблица 1. Состав ФМ-31 на основе смеси изомеров ВМ-31

Номер изомера 31ВМ	Структура ФМ-31 на основе 31ВМ	Состав, %мол. ФМ-31
XXX	$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCFCF_2OCFCN$ $\qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \begin{matrix} \backslash CF_3 & \backslash CF_3 \end{matrix}$	82
XXXI	$CF_2=CFOCF_2CFOCF_2CF_2CF_2OCFCN$ $\qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \begin{matrix} \backslash CF_3 & \backslash CF_3 \end{matrix}$	14
XXXIV	$CF_2=CFOCF_2CFOCF_2CFOCF_2CF_2CN$ $\qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \begin{matrix} \backslash CF_3 & \backslash CF_3 \end{matrix}$	4

2.5. Свойства и микроструктура сополимеров ТФЭ/ПФМВЭ с ФМ-21.

Методом водоземulsionной сополимеризации в присутствии перфторэмульгатора и водорастворимого пероксида при термическом иницировании получены сополимеры ТФЭ/ПФМВЭ/ФМ-21 с различной степенью неоднородности состава по схеме



Под неоднородностью состава (НС) подразумевается конверсионная неоднородность состава сополимера в процессе его получения, вследствие различия активностей сополимеризации ТФЭ и ПФМВЭ.

При синтезе использованы известные способы подачи смеси жидкофазных мономеров (шихты) в реактор при давлении 9-10 атм, а именно:

- а) периодическая подача шихты при постоянном давлении в реакторе;
- б) периодическая подача шихты при постоянном давлении в реакторе и завершение процесса после полной выработки мономеров;
- в) периодическая подача шихты при постоянном давлении в реакторе и применении загрузочной шихты.

Предложен способ расчета состава сополимеров на основе анализа тонкой структуры резонансных сигналов спектра ЯМР ^{19}F с учетом γ -окружения, учитывающий вклад как CF_2 - и CF -групп основной цепи, так и боковых фрагментов смеси изомеров ФМ-21 X и XI (рисунок 2).

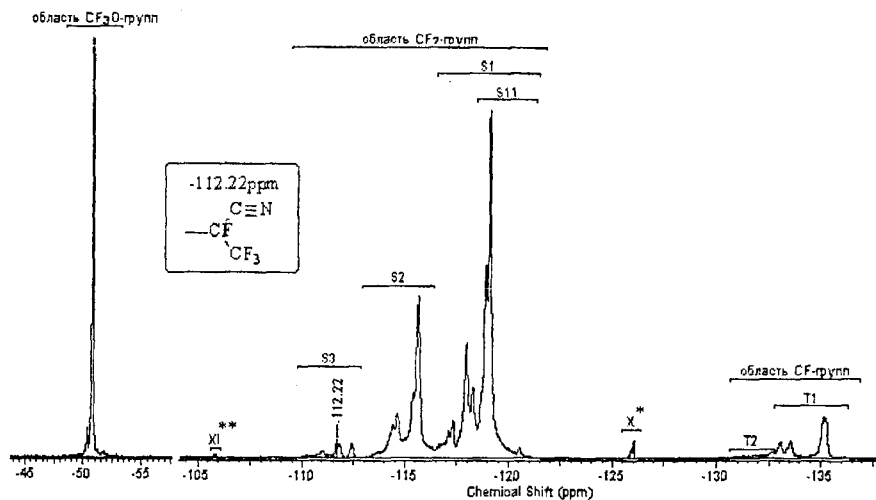


Рисунок 2. Спектр ЯМР ^{19}F (470.6 МГц) терполимера ТФЭ/ПФМВЭ/ФМ-21.

Для расчета параметров сополимеризации, позволяющих оценить НС полученных сополимеров, предложена марковская модель сополимеризации ТФЭ и ПФМВЭ в предположении влияния на вероятность присоединения мономеров последнего присоединившегося звена без учета его ориентации вдоль цепи. Рассчитаны переходные вероятности, активности сополимеризации и средние величины длин блоков ТФЭ и ПФМВЭ (Таблица 2).

Таблица 2. Расчет значений переходных вероятностей, средних активностей сополимеризации, оценка блочности по ТФЭ и ПФМВЭ

№	q_{11}	q_{12}	q_{21}	q_{22}	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$l_{\text{ТФЭ}}^*$	$l_{\text{ПФМВЭ}}^*$	$b_{\text{ТФЭ}}^{**}$ (%мол.)	$b_{\text{ПФМВЭ}}^{**}$ (%мол.)
4	0.620	0.380	0.690	0.310	1.67	0.11	0.18	2.63	1.45	3.02 (33.3)	2.47 (3.8)
5	0.632	0.368	0.775	0.225	1.78	0.08	0.14	2.72	1.29	2.98 (35.3)	2.08 (3.2)
6	0.659	0.341	0.723	0.277	1.85	0.10	0.19	2.93	1.38	3.04 (36.6)	2.30 (3.0)

*Средние величины длины блоков звеньев равны $l_{\text{ТФЭ}}=1/q_{12}$ и $l_{\text{ПФМВЭ}}=1/q_{21}$; **средние величины длины блоков звеньев с $n>3$ для ТФЭ и $m>2$ для ПФМВЭ и их доля в сополимере.

Расчет значений средних величин длины блоков звеньев мономеров с $n > 3$ для ТФЭ позволяет сравнить их для образцов сополимеров, полученных при различных способах подачи смеси мономеров в зону реакции, когда состав загрузочной шихты равен составу подпиточной (кривая *b*) и при использовании загрузочной шихты, обогащенной ПФМВЭ (кривая *c*) (рисунок 3).

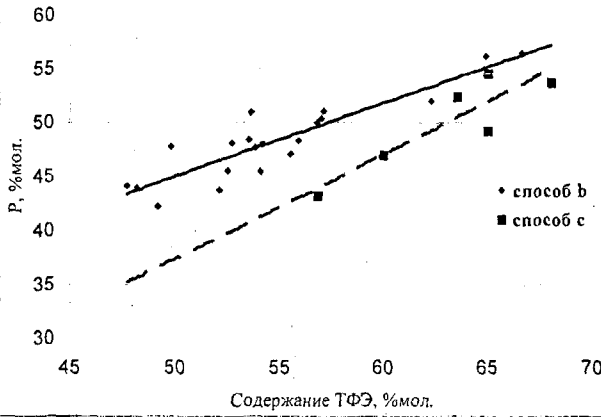


Рисунок 3.

Зависимость доли звеньев ТФЭ в последовательностях, состоящих из трех и более звеньев (P), от состава сополимера при различных способах подачи шихты в реактор.

На основе рассчитанных активностей сополимеризации γ_1 и γ_2 , оценка НС сополимеров представлена как графическая интерпретация моделирования распределения макромолекул по составу в процессе сополимеризации по уравнению Майо-Льюиса (диаграмма 1).

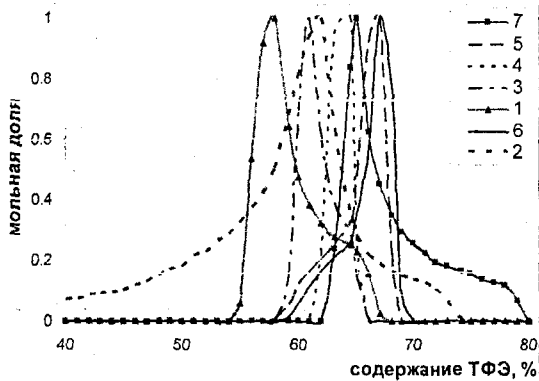


Диаграмма 1.

Модельное распределение макромолекул сополимера ТФЭ/ПФМВЭ/ФМ-21 по составу в зависимости от содержания ТФЭ и способа подачи мономеров в зону реакции.

Наилучшей однородностью состава обладают образцы №3,4,5,6 (способ *с*); образец №2 характеризуется повышенной блочностью по ТФЭ и ПФМВЭ (способ *б*); образцы №1 (способ *с*) и №7 (способ *а*) имеют повышенную блочность по ТФЭ. Адекватность модельного описания реальному процессу сополимеризации подтверждается совпадением составов сополимера, рассчитанных из спектральных данных и модельных расчетов (отклонение не более 1.5%).

НС оценивалась также методом дробного осаждения фракций различного состава из раствора сополимера в гексафторбензоле, а также анализом состава сополимера на разных стадиях процесса сополимеризации (рисунок 4).

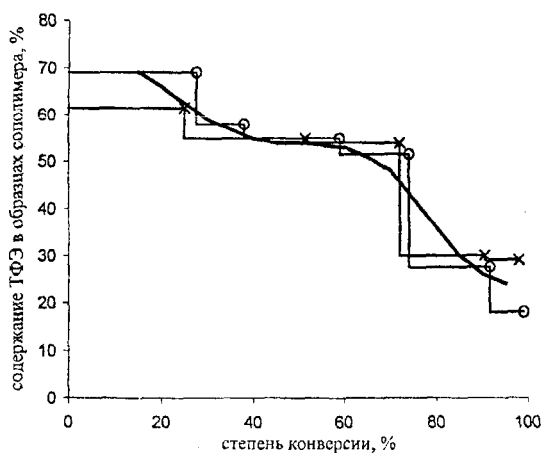


Рисунок 4.
Изменение содержания ТФЭ в макромолекулах, образующихся между отборами проб, на разных стадиях процесса сополимеризации (опыт №2).

Неоднородность состава подтверждается данными диэлектрической спектроскопии. При частоте 110 Гц наблюдается интенсивный максимум тангенса угла потерь δ (рисунок 5), отвечающий α -переходу при температуре около 20°C ($T_{\text{стекл}} = -15^{\circ}\text{C}$). Широкая область стеклообразного перехода, расщепляющаяся при увеличении частоты на несколько экстремумов, свидетельствует о наложении нескольких релаксационных процессов с близкими, но различными значениями энергий активации. Поскольку энергия активации процесса α -релаксации является функцией состава сополимера, можно считать указанное расщепление α -перехода связанным с наличием нескольких фракций различного состава.

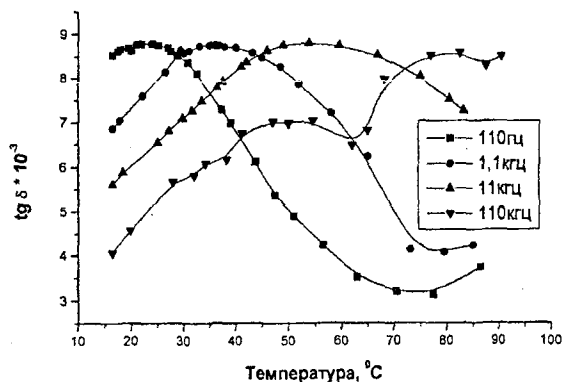


Рисунок 5.
Диэлектрическая
спектроскопия
образца сополимера
№2.

Физико-механические характеристики сополимеров и вулканизатов на их основе при различном содержании ТФЭ в сополимере с учетом степени НС приведены в таблице 3, 4. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров оценивали с применением методов светорассеяния, осмометрии и ГПХ.

Таблица 3. Состав и свойства полученных сополимеров ТФЭ/ПФМВЭ/ФМ-21

№ образца	Mn	$\frac{M_w}{M_n}$	Состав шихты, %мол.		Состав сополимера, %мол.		Характ. вязкость, дл/г	Твердость (по Шору)
			ТФЭ	ФМ-21	ТФЭ	ФМ-21		
1 ^c	135000	1.5	53	1.5	57	0.9	0.53	55
2 ^b	135000	2.3	57	2.8	58	2.6	0.62	63
3 ^c	170000	1.35	56	1.5	60	0.9	0.65	56
4 ^c	150000	1.5	59.5	1.5	63.5	0.9	0.77	57
5 ^c	185000	1.5	67	2.8	64.5	1.9	0.65	63
6 ^c	170000	1.25	62.5	1.5	68	1.0	0.69	60
7 ^a	185000	1.5	63	2.8	68.5	2.4	0.61	67

Таблица 4. Свойства вулканизатов* сополимеров ТФЭ/ ПФМВЭ/ФМ-21

№ образца	Физико-механические свойства				Твердость по Шору	ОДС (20% сжатия, 24 час)		Физ.-мех. свойства после старения (70ч, 300°С)		
	σ_{100} , МПа	σ_p , МПа	$\epsilon_{отн.}$, %	$\epsilon_{ост.}$, %		250°С	300°С	σ_{100} , МПа	σ_p , МПа	$\epsilon_{отн.}$, %
1 ^с	4.6	6.8	240	7	73	65	85	-	-	-
2 ^б	7.5	18.5	190	3	76	42	60	4.1	11.8	250
3 ^с	5.4	11.2	245	8	79	68	90	-	-	-
4 ^с	6.6	13.2	260	7	76	70	90	-	-	-
5 ^с	14.1	22.3	160	3	75	72	88	4.4	12.0	270
6 ^с	8.2	16.1	215	5	77	80	95	4.6	13.4	230
7 ^а	15.5	22.4	150	3	81	64	82	8.0	15.5	160

*тестовая смесь: на 100 м.ч. терполимера – 1 м.ч. 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)-гексафторпропана и 25 м.ч. технического углерода Т-900

ВЫВОДЫ:

1. Были исследованы отдельные стадии процесса синтеза функционального фтормономера с нитрильной группой – изомерных перфтор-8-циан-8-метил-3,7-диокса-1-октена и перфтор-8-циан-5-метил-3,6-диокса-1-октена. Осуществлен синтез диформалонил дифторида и проведена оценка эффективности предложенных методов. В частности:

- предложен одностадийный синтез диформалонил дифторида методом ЭХФ с выходом 32%. Подобраны оптимальные условия процесса.

- впервые проведено подробное исследование метода синтеза диформалонил дифторида через разложение оксида пентафтораллилфторсульфата. Найдены оптимальные условия, обеспечивающие максимальный выход до 54%. Показано, что вследствие протекания конкурентных направлений реакции образуется смесь продуктов, проведена их идентификация.

- показано, что эффективным и практически применимым является четырехстадийный синтез диформалонил дифторида через заместительное галогенирование метилового эфира малоновой кислоты с общим выходом 45%. Найдены условия проведения процесса, обеспечивающие максимальный выход продуктов на всех стадиях. Преимуществом метода

является высокая степень чистоты целевого продукта без дополнительной очистки.

2. С целью получения перфторвиниловых эфиров, проведено исследование процесса пиролитического декарбоксилирования перфтормоно- и дикарбоновых кислот. Показано влияние структуры перфторкарбоновых кислот и соотношений реагентов на направление пиролитических процессов. Синтезированы соединения на основе полупродукта синтеза ФМ – полные кетали перфтор-2-метил-1-оксалан-3-она, являющиеся перспективными средами для литиевых источников тока.

3. Разработана методика определения состава изомерной смеси мономера ФМ-31 на всех стадиях его получения посредством анализа ЯМР ^{19}F .

4. Синтезированы образцы сополимеров тетрафторэтилена и перфторметилвинилового эфира с ФМ-21 методом эмульсионной сополимеризации. Показано, что в зависимости от способа подачи смеси мономеров в реактор, полученные сополимеры обладают различной неоднородностью по составу.

5. Разработана и предложена новая методика расчета состава сополимеров тетрафторэтилена и перфторметилвинилового эфира с ФМ-21 по данным спектров ЯМР ^{19}F , базирующаяся на надежной идентификации и соотношении различных γ -окружений резонирующих ядер фтора макромолекулярной цепи. 6. На основе спектральной информации (ЯМР ^{19}F) предложена марковская модель роста цепи первого порядка, которая позволяет рассчитать параметры сополимеризации (переходные вероятности, активности по мономерам, блочность по звеньям мономеров, их среднюю длину), что дает представление о распределении последовательности звеньев в цепи сополимера и его неоднородности по составу.

7. На основе рассчитанных активностей сополимеризации проведено моделирование процесса сополимеризации по уравнению Майо-Льюиса и оценка композиционной неоднородности сополимеров представлена в виде кривых распределения макромолекул по составу. Адекватность модели реальному процессу подтверждена экспериментальными данными.

8. На основе синтезированных сополимеров получены их вулканизаты, характеризующиеся высокой термостойкостью и хорошими физико-механическими характеристиками. Преимуществом однородных по составу

фторэластомеров по сравнению с неоднородными является возможность получать перерабатываемые композиции с высокими значениями молекулярных масс и повышенным содержанием ТФЭ, при сохранении хороших физико-механических характеристик.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Лебедев Н.В., Беренблит В.В. О процессах циклизации при пиролизе производных некоторых перфторкарбоновых кислот // Сборник тезисов докладов международной научно-практической конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование». – С.-Петербург, 2005. –Т. 3. –С. 359-360.
2. Лебедев Н.В., Беренблит В.В., Старобин Ю.К., Губанов В.А. Исследование процессов пиролитического декарбокислирования некоторых производных перфторкарбоновых и перфтордикарбоновых кислот // Журнал прикладной химии. –2005. –Т. 78. –Вып. 9. –С. 486-491.
3. Лебедев Н.В., Журавлев М.В., Возняковский А.П., Губанов В.А. Модифицированные фторэластомеры – основа перспективных композиционных материалов // Сборник тезисов докладов международной конференции «Современные материалы и технологии». –Пекин, 2006. –С. 23.
4. Беренблит В.В., Губанов В.А., Журавлев М.В., Ловчиков В.А., Лебедев Н.В., Турунова М.Ю. Идентификация механизма сополимеризации винилиденфторида с гексафторпропеном по данным ЯМР ^{19}F // Сборник тезисов докладов 7-ой всероссийской конференции «Химия Фтора», посвященной 100-летию академика И.Л.Кнунянца. –Москва, 2006. –Р-104.
5. Губанов В.А., Кузнецов А.Л., Лебедев Н.В., Беренблит В.В., Сеньшов Л.Н. Пат. 2320642 РФ С1. МПК С07С 305/26. Способ получения перфтораллилфторсульфата –№ 140565/04; Заявл. 16.11.06; Оpubл. 27.03.08. –6 с.
6. Лебедев Н.В., Беренблит В.В., Старобин Ю.К. Исследование процессов циклизации при пиролизе производных перфтороксаалкандикарбоновых кислот // Журнал прикладной химии. –2008. –Т. 81. –Вып. 1. –С. 99-103.
7. Журавлев М.В., Благодатова О.В., Кокотин И.В., Лебедев Н.В., Губанов В.А. Химическая модификация фторкаучуков типа СКФ-26. Новые свойства.

Новое качество. // Первая всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Фторполимерные материалы. Научно-технические производственные и коммерческие аспекты». –Кирово-Чепецк, 2008. –С. 21.

8. Лебедев Н.В., Беренблит В.В., Журавлев М.В., Ловчиков В.А., Губанов В.А. Идентификация структуры фторполимеров методом ЯМР ^{19}F // Первая всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Фторполимерные материалы. Научно-технические производственные и коммерческие аспекты». –Кирово-Чепецк, 2008. –С. 85.

9. Лебедев Н.В., Беренблит В.В., Тройчанская П.Е., Губанов В.А. Исследование процесса разложения оксида пентафтораллилфторсульфата // Журнал прикладной химии. –2009. –Т. 82. –Вып. 3. –С. 455-461.

10. Беренблит В.В., Лебедев Н.В. Электрохимическое фторирование метил 3-метоксипропионата / «Соединения фтора. Химия, технология, применение». Сборник научных трудов ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия». Юбилейный выпуск. –С.-Петербург, 2009. –С. 148-154.

11. Лебедев Н.В., Журавлев М.В., Беренблит В.В., Соколов Ю.П., Ловчиков В.А., Волкова М.А., Губанов В.А. Анализ состава и микроструктуры сополимеров тетрафторэтилена с перфторметилвиниловым эфиром по данным ЯМР ^{19}F / «Соединения фтора. Химия, технология, применение». Сборник научных трудов ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия». Юбилейный выпуск. –С.-Петербург, 2009. –С. 155-164.