

## Кинетика радикальной полимеризации перфторпропилвинилового эфира в присутствии пероксида п-перфтортолуиловой кислоты при высоких давлениях

И.Б. Коновалова<sup>1,2\*</sup>, И.В. Заварзин<sup>2\*</sup>, С.А. Канаев<sup>2</sup>, А.А. Жаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГТУ им. Баумана, Москва

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва

Исследовалась кинетика радикальной полимеризации перфторпропилвинилового эфира (ПФПВЭ) в присутствии радикального инициатора при давлениях 264—1056 МПа и температурах 323—368 К. Определены энергии активации при разных давлениях: при  $P=10,56$  кбар  $E_{\text{акт}} = 135,4$  кДж/моль (32,4 ккал/моль), при  $P=7,04$  кбар  $E_{\text{акт}} = 108,3$  кДж/моль (25,9 ккал/моль). Определен активационный объем общей

скорости полимеризации  $\Delta V_0^{\ddagger} = -14,6 \text{ см}^3/\text{моль}$  при  $T=353$  К.

Рассчитаны энергии активации вещественного инициирования при разных давлениях (При  $P=10,56$  кбар  $E_i = 123,3$  кДж/моль (29,5 ккал/моль), при  $P=7,04$  кбар  $E_i = 88,3$  кДж/моль (21,1 ккал/моль)).

**Ключевые слова:** перфторпропилвиниловый эфир, радикальная полимеризация, кинетика, пероксид п-перфтортолуиловой кислоты.

Перфторпропилвиниловый эфир (ПФПВЭ) – широко известный мономер, используемый в промышленном масштабе, в частности, при производстве фторсодержащих каучуков [1].

При попытках получить гомополимер ПФПВЭ путем радиационной полимеризации в реакционной смеси обнаруживаются лишь димеры. Высокомолекулярный полимер ПФПВЭ был получен полимеризацией этого мономера при высоких давлениях [2]. Сообщается [2], что полимер прозрачен в УФ и ближней областях, по своей эластичности напоминает каучук. Он растворим в перфторбензоле, перфтордекалине, карбогале, растворителе FC-75. Не растворим в хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле. Полученный полимер имеет низкий показатель преломления  $n_D^{19} = 1,3147$ . ПолиПФПВЭ обладает высокой термической устойчивостью: по данным дериватографии потеря 0.1 % веса образца происходит при 327 °С. Термодинамика радикальной полимеризации ПФПВЭ при высоких давлениях исследовалась в работе [3]. Установлено, что применение

высокого давления повышает  $T_{пред}$  и степень полимеризации ПФПВЭ, и делает возможным полимеризацию пассивного при обычных условиях ПФПВЭ. Радикальная сополимеризация ПФПВЭ с перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксолон исследовалась в статье [4]. Настоящее исследование посвящено изучению кинетики и механизма радикальной полимеризации ПФПВЭ при высоких давлениях в присутствии инициатора. Изучение кинетики радикальной полимеризации перфторированных мономеров исследовалось в статьях [5,6]

Целью данной работы являлось исследование кинетики радикальной полимеризации перфторпропилвинилового эфира в присутствии пероксида п-перфтортолуиловой кислоты при высоких давлениях.

В присутствии радикального инициатора пероксида п-перфтортолуиловой кислоты в области давлений от 264 до 1056 МПа и температур от 323 до 373К протекает радикальная полимеризация ПФПВЭ, не возможная при обычных условиях, а протекающая только при использовании высоких давлений. Выход полимера может достигать 95%, а характеристическая вязкость – 0,78 дл/г (табл.1).

Таблица 1

Выходы, характеристические вязкости и степени полимеризации полимера ПФПВЭ, полученного при разных температурах, давлениях, и концентрациях инициатора, и начальные скорости радикальной полимеризации ПФПВЭ  $W_0$ .

Опыт	P, кбар	T, К	t, час	$I \cdot 10^2$ , Моль/л	Выход, %	$\eta$ , дл/г	$W_0$ , %/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

Таблица 2

Молекулярные массы образцов полимера, полученных при разных давлениях, температурах, концентрациях инициатора

Опыт	P, кбар	T, К	t, час	$I \cdot 10^2$ , Моль/л	ММ $\cdot 10^{-3}$
1	10.56	323	68.48	0.12	503
2	10.56	338	19.87	0.12	1951
3	10.56	343	6.3	0.12	1730
4	10.56	348	6.7	0.12	1645
5	10.56	353	3.03	0.12	1521
6	10.56	358	3.05	0.12	354
7	10.56	363	0.73	0.12	31
8	10.56	368	0.7	0.12	20
9	10.56	373	0.7	0.12	13
10	7.04	368	5.67	0.12	18
11	7.04	363	6.25	0.12	27
12	7.04	358	7.37	0.12	247
13	7.04	353	7.02	0.12	1175
14	7.04	348	7.4	0.12	1297
15	7.04	343	21.55	0.12	1323
16	7.04	338	30	0.12	1373
17	2.64	353	22.7	0.12	346
18	4.4	353	22.8	0.12	609
19	6.16	353	7.03	0.12	1139
20	7.92	353	6.05	0.12	1320
21	9.68	353	5.95	0.12	1440
22	8.8	353	5.67	0.094	1401
23	8.8	353	3.77	0.35	1164
24	8.8	353	1.7	0.892	478
25	8.8	353	3	0.287	1175
26	8.8	353	19.32	0.0844	1402
27	8.8	353	20.75	0.0498	1484
28	8.8	338	21.25	0.12	1561

Конверсия вычислялась по формуле  $Q = \frac{h}{h_{max}}$ , где  $h$  – смещение поршня,  $h_{max}=85 \cdot 10^{-2}$  мм.  $W_0$  измерялась в %/мин. Вид кинетических кривых зависит от условий опыта.

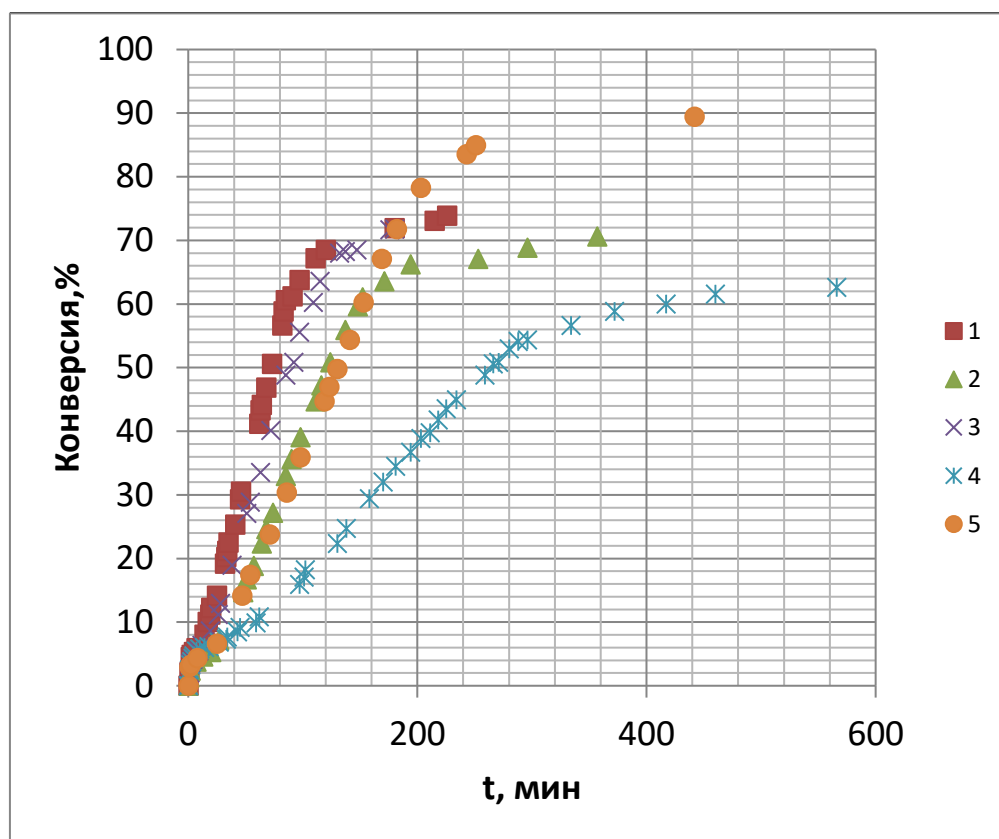


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ПФПВЭ при разных температурах, давлениях и концентрациях инициатора:

- 1-  $P = 8,8$  кбар,  $T = 353$  К,  $I = 0,35 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  
 $Q = -0,0025t^2 + 0,8833t - 2,3118$ ,  $W_0 = 0,8833$  %/мин
- 2-  $P = 9,68$  кбар,  $T = 353$  К,  $I = 0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  
 $Q = -0,0009t^2 + 0,5257t - 3,2575$ ,  $W_0 = 0,5257$  %/мин
- 3-  $P = 8,8$  кбар,  $T = 353$  К,  $I = 0,287 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  
 $Q = -0,0016t^2 + 0,7129t - 1,8807$ ,  $W_0 = 0,7129$  %/мин
- 4-  $P = 10,56$  кбар,  $T = 343$  К,  $I = 0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  
 $Q = -0,00002t^2 + 0,1599t + 3,4878$ ,  $W_0 = 0,1599$  %/мин
- 5-  $P = 7,04$  кбар,  $T = 358$  К,  $I = 0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  
 $Q = -0,0007t^2 + 0,506t - 3,1901$ ,  $W_0 = 0,506$  %/мин.

При повышении концентрации инициатора, давления или температуры кривые принимают S-образную форму. При более низких температурах и концентрациях инициатора вид кривых напоминает

кривые 1 порядка (рис. 1). Изменение формы кривых можно объяснить гелем-эффектом. При низких температурах диффузионный контроль начинается уже с малых глубин превращения и проявляется в виде прямой зависимости выхода полимера от времени (закон нулевого порядка). С ростом температуры вязкость реакционной среды падает, диффузионный контроль реакции обрыва проявляет себя на больших глубинах превращения, и кинетические кривые начинают описываться законами, близкими к закону 1-го порядка

При значительном уменьшении температуры вид кривой напоминает кривую 0 порядка (рис. 2).

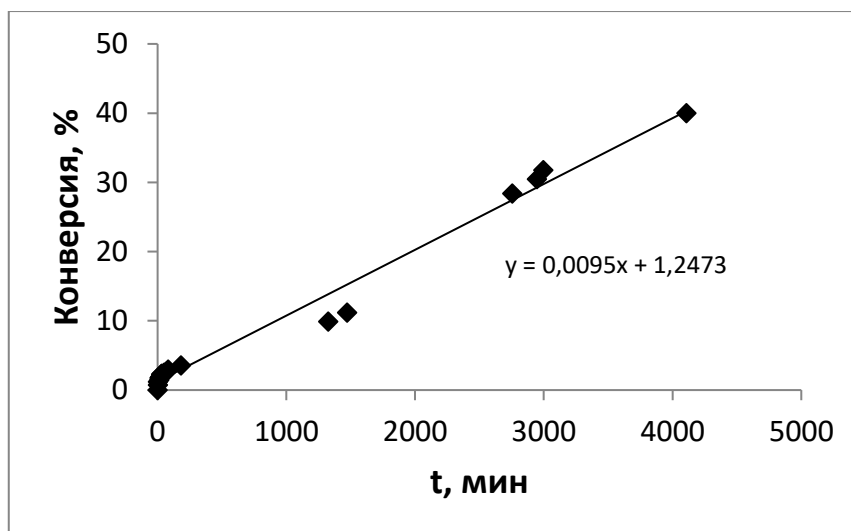


Рис. 2. Кинетическая кривая полимеризации ПФПВЭ,  $P=1056$  МПа,  $T=323$  К,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $Q = 0,0095t + 1,2473$ ,  $W_0 = 0,0095$  %/мин

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-й или 3-й степени, описывающего экспериментальные данные и построенного методом наименьших квадратов (программа EXCEL, рис. 1).

Зависимость начальной скорости  $W_0$  от  $P$  показана на рис. 3. Видно, что с увеличением давления начальная скорость  $W_0$  растет экспоненциально.

Зависимость характеристической вязкости,  $a$ , следовательно, и молекулярной массы полимера от давления ( $P$ ), при котором проводился синтез, представлена на рис. 4. Видно, что с ростом давления

характеристическая вязкость, а, следовательно, и молекулярная масса получаемых полимеров увеличивается.

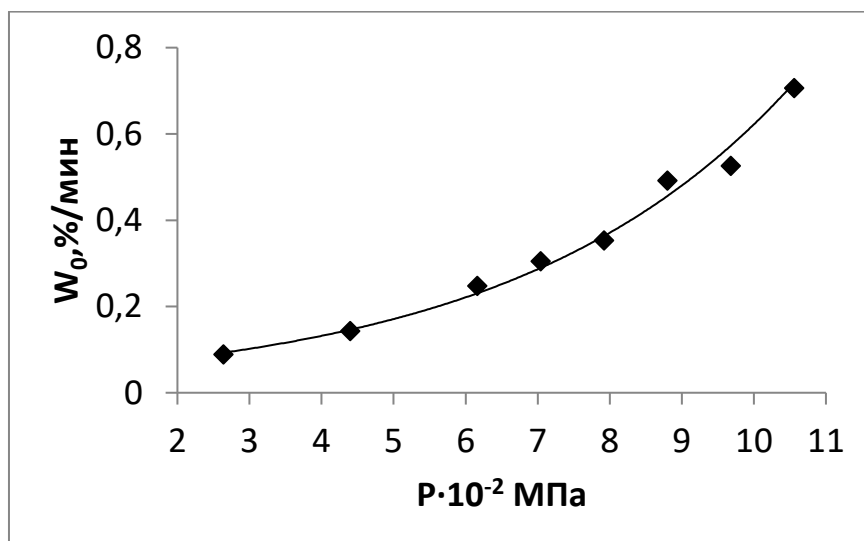


Рис. 3. Зависимость начальной скорости  $W_0$  от  $P$  ( $T=353$  К,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л)

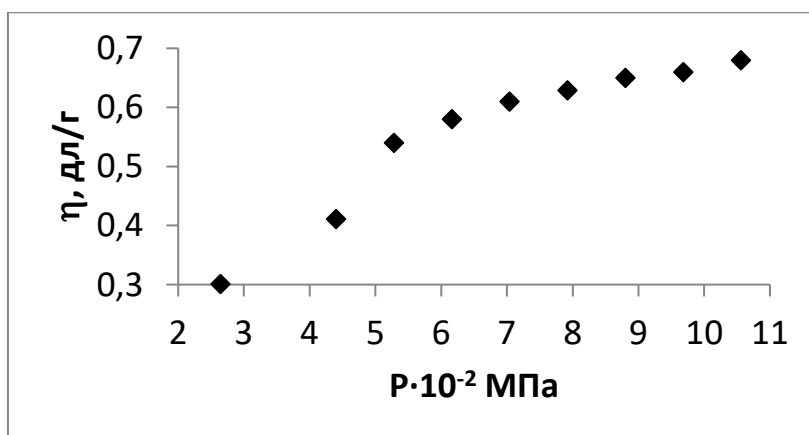


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости  $\eta$  от  $P$  ( $T=353$  К,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л)

Зависимость начальной скорости  $W_0$  от  $T$  при  $P=1056$  МПа представлена на рис. 5.

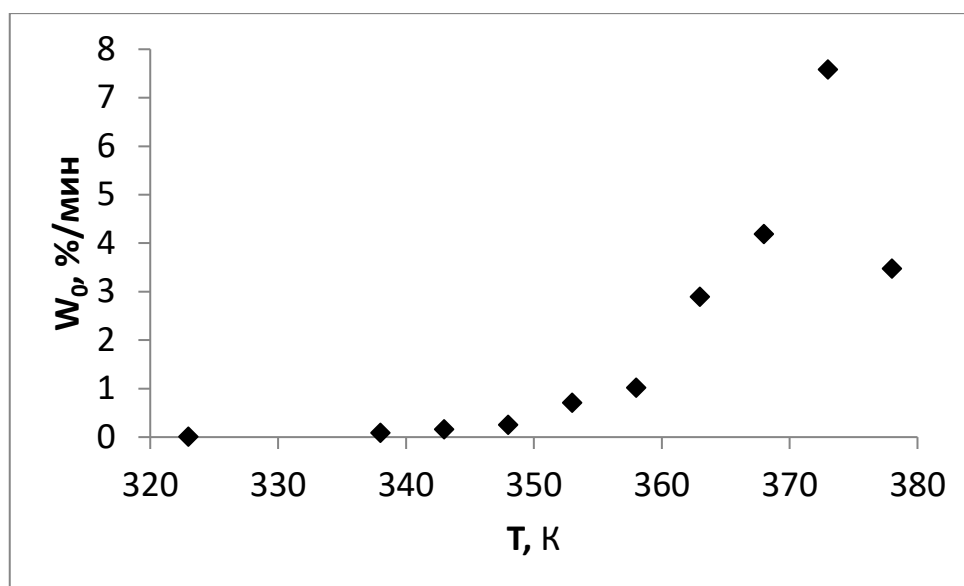


Рис. 5. Зависимость начальной скорости  $W_0$  от  $T$  ( $P=1056$  МПа,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л)

Из рис. 5 видно, что  $W_0$  растет с увеличением  $T$  в интервале 323-373 К, достигнув максимального значения при 373К, скорость уменьшается, это связано с чрезмерно быстрым распадом инициатора при  $T$  выше 373 К.

На рис. 6 представлена зависимость начальной скорости  $W_0$  от  $T$  при  $P=704$  МПа.

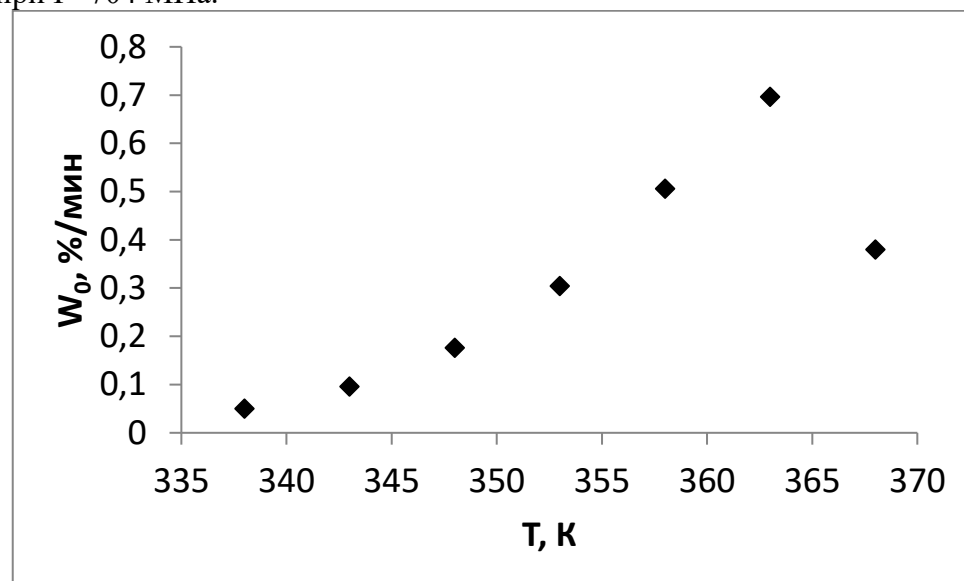


Рис. 6. Зависимость начальной скорости  $W_0$  от  $T$  ( $P=704$  МПа,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л)

Из рис. 6 видно, что  $W_0$  растет с увеличением  $T$  в интервале 338-363 К, достигнув максимального значения при 363К, скорость



уменьшается, что связано с чрезмерно быстрым распадом инициатора при  $T$  выше 363 К.

На рис. 7 представлены зависимости характеристических вязкостей полученного полимера от температур, при которых проводился синтез, при 704 и 1056 МПа.

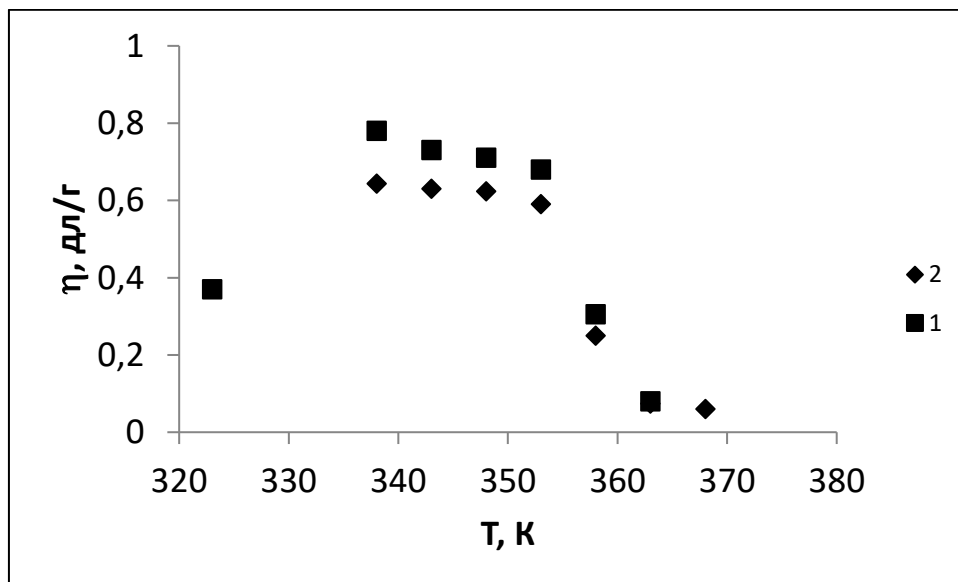


Рис. 7. Зависимость характеристической вязкости  $\eta$  от  $T$ . 1 –  $P=1056$  МПа,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 2 –  $P=704$  МПа,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Из рис. 7 видно, что в первом случае (при  $P=1056$  МПа,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л) характеристическая вязкость с повышением температуры растет в интервале 323-338 К, а затем уменьшается, во втором случае (при  $P=704$  МПа,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л) характеристическая вязкость уменьшается с ростом температуры на всем интервале температур.

На рис. 8 показана зависимость начальной скорости  $W_0$  от концентрации инициатора в степени 0,5. Из рис. 8 видно, что  $W_0$  прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

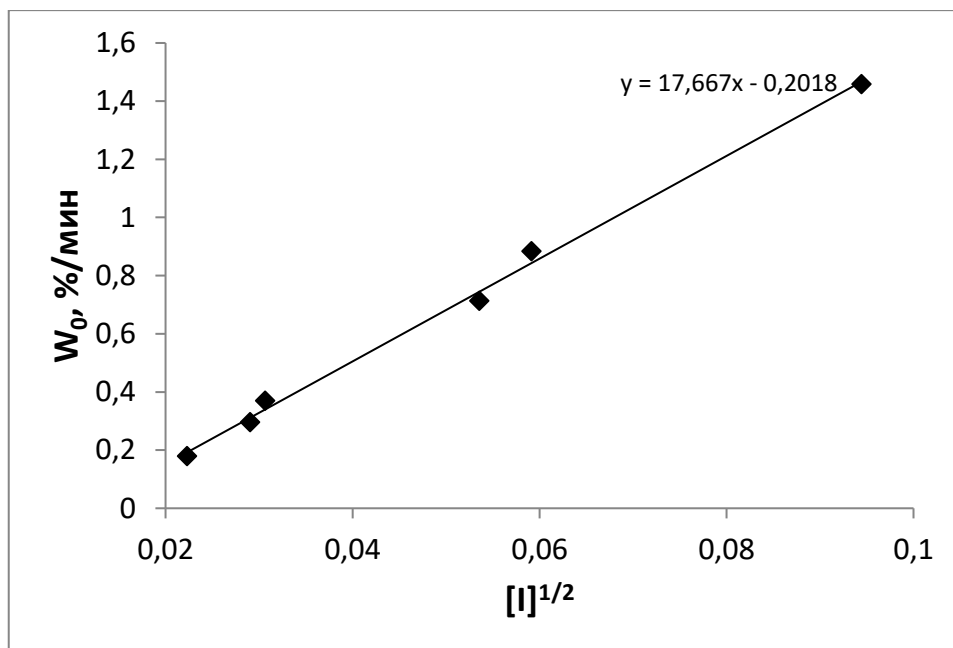


Рис. 8. Зависимость начальной скорости  $W_0$  от  $I^{1/2}$  ( $P=880$  МПа,  $T=353$  К)

На рис. 9 представлена зависимость вязкости от концентрации инициатора, видно, что с увеличением концентрации инициатора вязкость уменьшается.

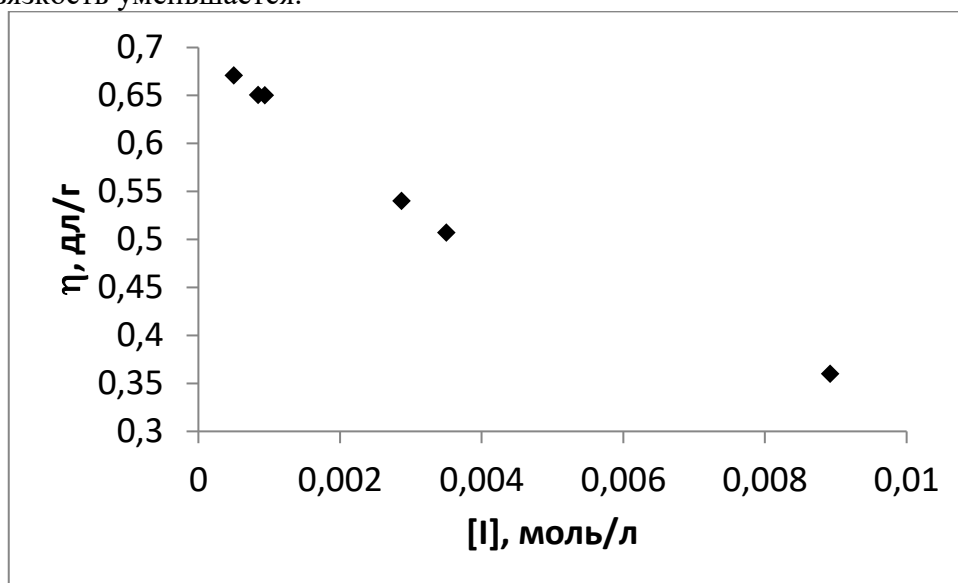


Рис. 9. Зависимость вязкости  $\eta$  от  $I$  ( $P=880$  МПа,  $T=353$  К)

Для нахождения порядка реакции по мономеру построена зависимость  $\ln W_0$  от  $\ln M$  (рис. 10). 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.

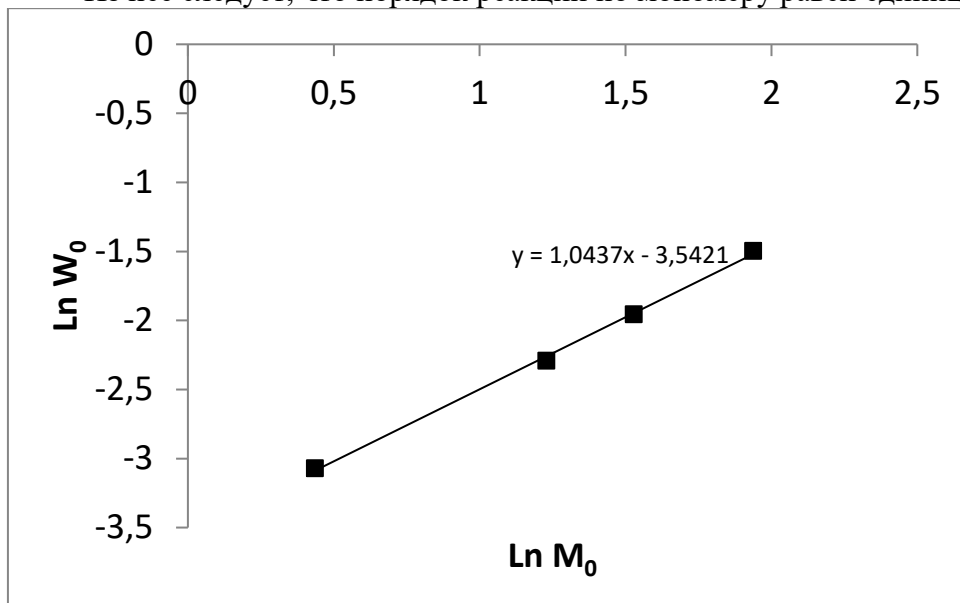


Рис. 10. Зависимость  $\ln W_0$  от  $\ln M_0$  ( $P=880$  МПа,  $T=353$  К,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л)

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.

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 [5]:

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

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

На рис. 11 показана зависимость  $\ln W_0$  от  $P$  ( $T=353\text{K}$ ,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

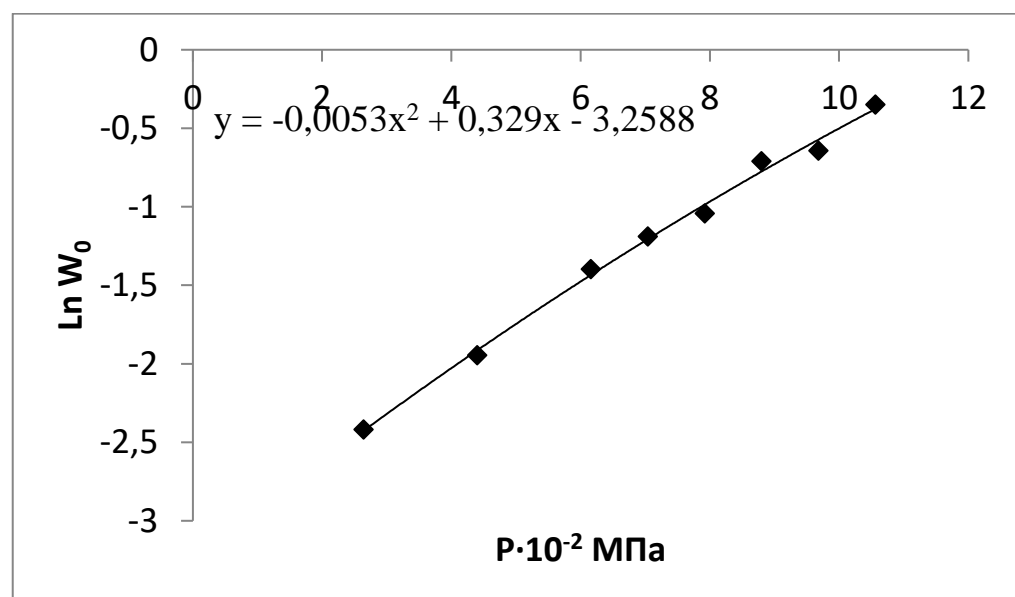


Рис. 11. Зависимость  $\ln W_0$  от  $P$  ( $T=353\text{ K}$ ,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л )

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

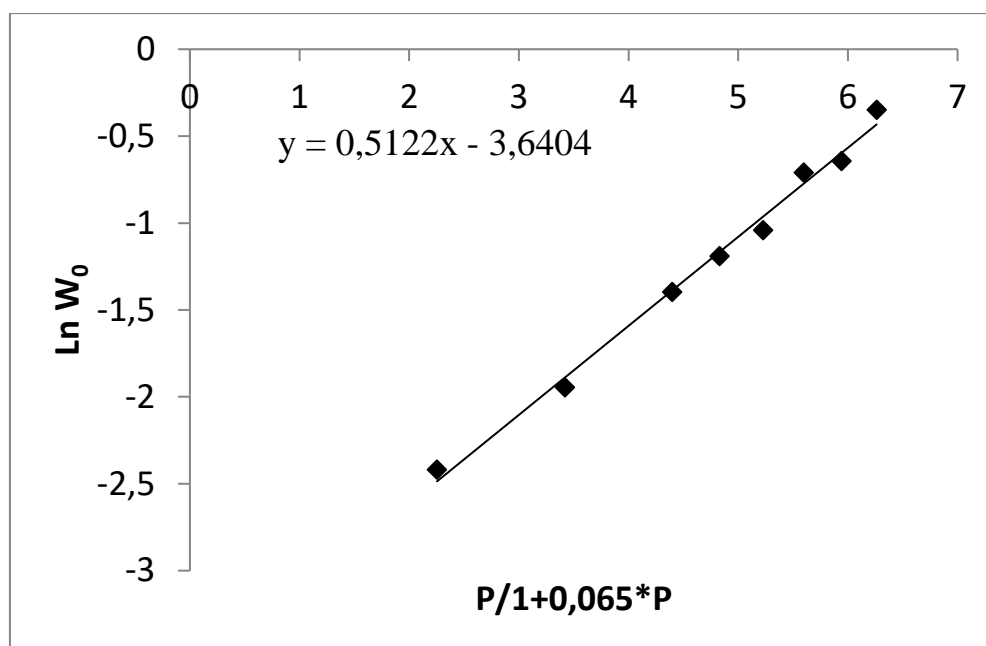


Рис. 12. Зависимость  $\ln W_0$  от  $P/1+P*0,065$  ( $T=353K$ ,  $I=0,12*10^{-2}$  моль/л)

Тангенс угла наклона полученной прямой (рис. 12) 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  $P=1056 \text{ МПа}$  и  $P=704 \text{ МПа}$  представлены на рис. 13 в форме уравнения Аррениуса:

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

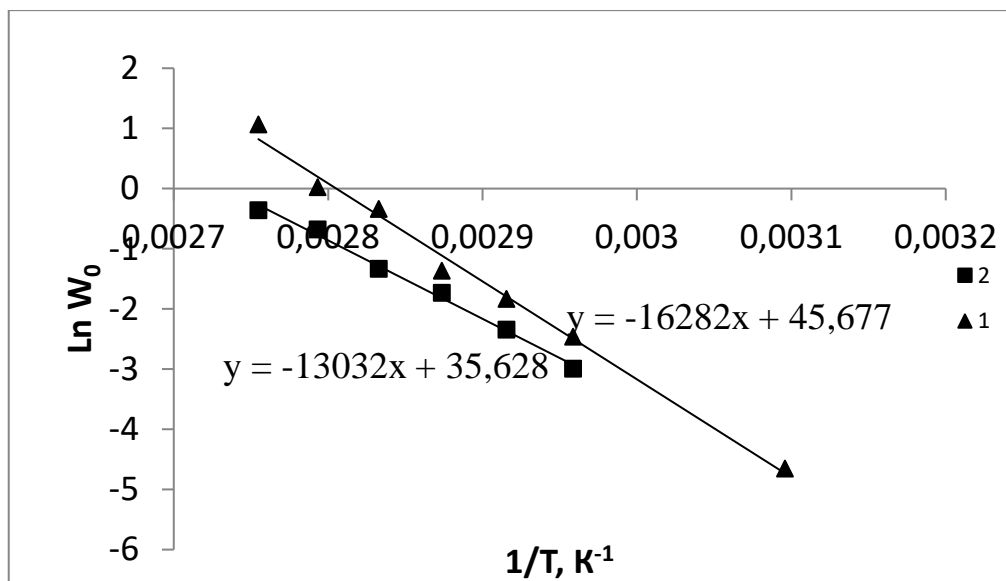


Рис. 13. Зависимость  $\ln W_0$  от  $T$ . 1 –  $P=1056$  МПа,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 2 –  $P=704$  МПа,  $I=0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Из данных рис. 13 рассчитываем энергии активации и предэкспоненциальные множители.

Для  $P=1056$  МПа:

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

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

Для  $P=704$  МПа:

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

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

Можно сделать вывод, что повышение  $P$  увеличивает энергию активации.

Чтобы оценить  $E_{\text{акт}}$  вещественного инициирования, нужно вычислить константы скоростей вещественного инициирования, для этого используют следующую формулу [7]:

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

где  $\Pi = \alpha [M_0]$ ,  $\alpha$  – выход полимера в долях,  $[M_0]$  – начальная концентрация мономера,  $7,5$  моль/л,  $DP$  – степень полимеризации,  $[I_0]$  – начальная концентрация инициатора,  $t$  – время (мин). В табл. 2 даны значения констант скоростей вещественного инициирования при различных условиях.

Таблица 2

Константы скоростей вещественного инициирования полимеризации ПФПВЭ  
при различных условиях.

P, МПа	T, К	$I \cdot 10^2$ , Моль/л	$\alpha$	П	DP	t, мин	$k_i, \text{мин}^{-1}$
1056	323	0,12	0,4	3	1808,82	4109	$4,04 \cdot 10^{-7}$
1056	338	0,12	0,78 7	5,902 5	7019,28	1192	$7,05 \cdot 10^{-7}$
1056	343	0,12	0,81 9	6,142 5	6222,72	378	$2,61 \cdot 10^{-6}$
1056	348	0,12	0,87 7	6,577 5	5916,22	400	$2,79 \cdot 10^{-6}$
1056	353	0,12	0,96 7	7,252 5	5469,59	182	$7,28 \cdot 10^{-6}$
1056	358	0,12	0,31 7	2,377 5	1273,05	183	$1,02 \cdot 10^{-5}$
1056	363	0,12	0,03 3	0,247 5	111,71	44	$5,04 \cdot 10^{-5}$
1056	368	0,12	0,03	0,225	70,28	42	$7,62 \cdot 10^{-5}$
1056	373	0,12	0,02 7	0,202 5	47,53	42	0,000101
704	368	0,12	0,02	0,15	66,21	340	$6,67 \cdot 10^{-6}$
704	363	0,12	0,03	0,225	96,95	375	$6,19 \cdot 10^{-6}$
704	358	0,12	0,26 7	2,002 5	886,81	442	$5,11 \cdot 10^{-6}$
704	353	0,12	0,83 3	6,247 5	4225,24	421	$3,51 \cdot 10^{-6}$
704	348	0,12	0,66 3	4,972 5	4664,72	444	$2,4 \cdot 10^{-6}$
704	343	0,12	0,73 8	5,535	4760,46	1293	$8,99 \cdot 10^{-7}$
704	338	0,12	0,7	5,25	4940,57	1800	$5,9 \cdot 10^{-7}$

На рис. 14 изображены зависимости константы скоростей вещественного инициирования от T, 1- при P=1056 МПа, 2 – при P=704 МПа. Видно, что в обоих случаях с ростом температуры в данных температурных интервалах константы скоростей вещественного инициирования растут.

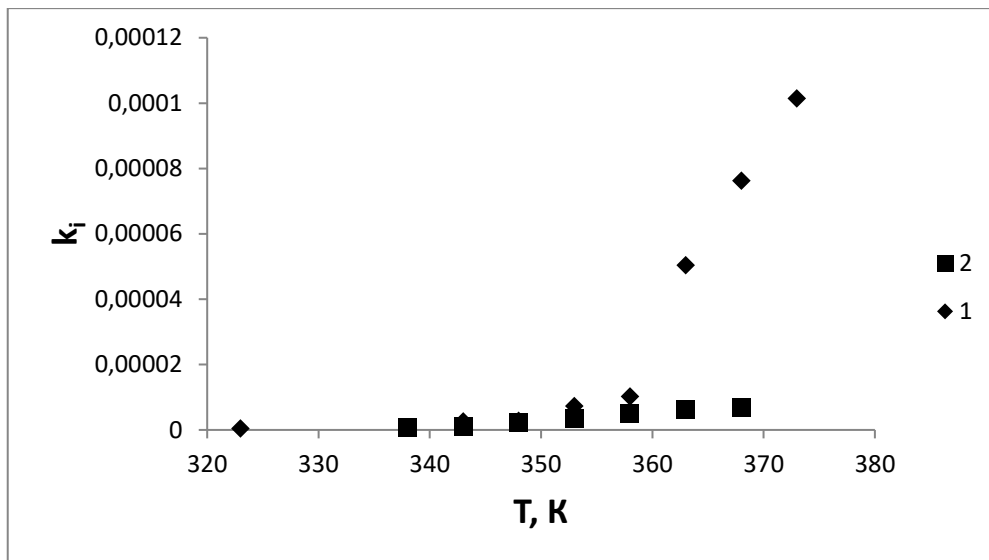


Рис. 14. Зависимость  $k_i$  от  $T$ . 1 –  $P=1056$  МПа, 2 –  $P=704$  МПа.  
 На рис. 15 показаны зависимости  $\ln k_i$  от величины  $1/T$ , 1 – при  $P=1056$  МПа, 2 – при  $P=704$  МПа

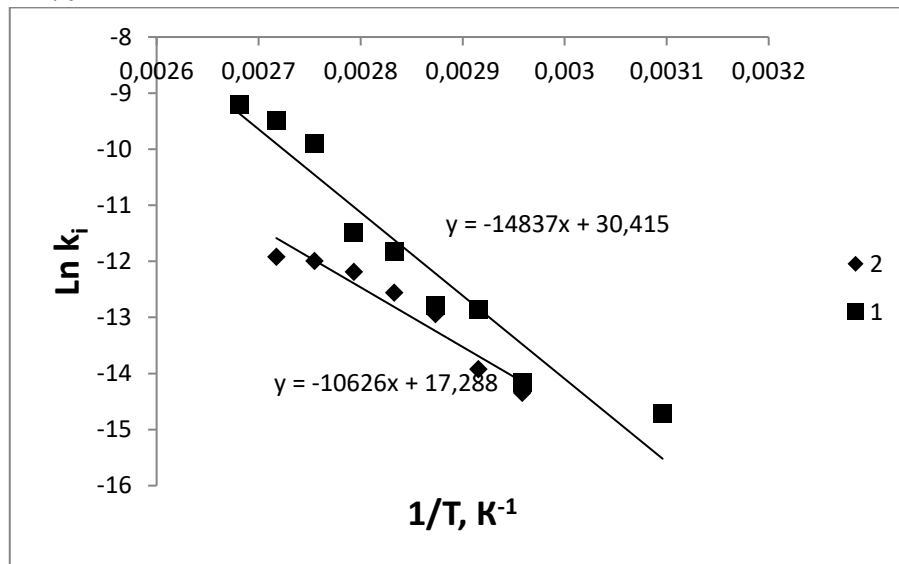


Рис. 15. Зависимость  $\ln k_i$  от  $1/T$ . 1 –  $P=1056$  МПа, 2 –  $P=704$  МПа

Из рис. 15 можно вычислить  $E_{act}$  вещественного инициирования в первом (при  $P=1056$  МПа) и во втором (при  $P=704$  МПа).

Для  $P=1056$  МПа:

$E_i = 123,3$  кДж/моль (29,5 ккал/моль).

Для  $P=704$  МПа:

$E_i = 88,3$  кДж/моль (21,1 ккал/моль).



Эти величины стоят в ряду энергий активации распада перфторированных пероксидов (для пероксида перфторбензойной кислоты  $E_{\text{расп}}=121,8$  кДж/моль [8]). Можно сделать вывод, что повышение  $P$  увеличивает энергию активации вещественного инициирования.

Показано, что при высоких давлениях  $267\div 1056$  МПа протекает радикальная полимеризация в присутствии инициатора (пероксида *p*-перфтортолуиловой кислоты) перфторпропилвинилового эфира с образованием высокомолекулярного полимера. 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  $P=704$  МПа),  $E_a=32,4$  ккал/моль (при  $P=1056$  МПа). Увеличение давления повышает  $E_a$ .

Активационный объем  $\Delta V_0^\ddagger = -14,6$  см<sup>3</sup>/моль (при  $T=353$  К). Установлены энергии активации вещественного инициирования,  $E_i=29,5$  ккал/моль ( $P=1056$  МПа),  $E_i=21,1$  ккал/моль ( $P=704$  МПа). Определены области давлений и температур, оптимальные для синтеза полимера перфторпропилвинилового эфира, обеспечивающие достижение наибольшей молекулярной массы.

### Экспериментальная часть

Опыты проводились на установке баростат, описанной, как и методы эксперимента, в статье [5]. ПФПВЭ (фирма ПИМ) из стального баллона дозировался в калиброванный стеклянный баллон вакуумной установки, очищался от присутствующих в нем газов методом неоднократного перемораживания и затем в необходимых количествах намораживался в стеклянные ампулы. В стеклянную ампулу предварительно вводили раствор инициатора в перфтортолуоле. В качестве инициатора использовался перфтор-*p*-толуилпероксид, чистота инициатора, определенная йодометрическим титрованием, составляла 95%. Мономер из стеклянной ампулы в атмосфере аргона переводился в реактор из фторопласта-4, находящийся в блоке высокого давления. Использовались реакторы объемом 2 мл. Блок закрывался поршнями с уплотнением и ставился в баростат.

Эксперименты выполнялись при давлениях  $264\text{--}1056$  МПа в интервале температур  $50\text{--}100^\circ\text{C}$ . Характеристическая вязкость измерялась в растворителе карбогале в вискозиметре Уббеллоде.

Кинетика реакции измерялась 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 ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  мм рт ст,  $100^{\circ}\text{C}$ ) до постоянного веса. 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 [5] по формуле

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

где  $\eta$  – характеристическая вязкость, а  $DP$  – степень полимеризации.

Подобран подходящий инициатор. Перфторированные пероксиды имеют период полураспада порядка десятков 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.

### Список литературы

1. T. Narita, K. Enomoto, Y. Maekawa, M. Yoshida, M. Ichikawa, H. Hamana, *J. of Fluorine Chem*, 2007, **128**, 52, DOI:10.1016/j.jfluchem.2006.08.009.
2. А. А. Жаров, И. Б. Коновалова, Е. В. Полуни, *Изв. АН. Сер. Хим*, 2016, **1**, 233. [A.A.Zharov, I.B.Konvalova, E.V. Polunin, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2016, **65**, 1, 233]
3. А. А. Жаров, И. Б. Коновалова, *Хим.Физ.*, 2016, **35**, 76. [A.A. Zharov, I.B. Konvalova, *Russ. J. of Phys. Chem. B*, 2016, **10**, 4, 676 DOI: 10.7868/S0207401X16070153]
4. В.И. Соколов, А.С. Ахманов, И.О. Горячук, С.И. Молчанова, Е.В. Полуни, *FluorineNotes*, 2021, **139**, 5
5. А.А.Жаров, И.А.Гузьяева, *Изв. АН. Сер. Хим*, 2010, **6**, 1199 [A.A.Zharov, I.A. Guzyaeva, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2010, **6**, 1199]
6. А.А.Жаров, О.К. Николаева, *Хим. Физ.*, 2010, **29**, 70 [A.A.Zharov, O.K. Nicolaeva, *Russ. J. of Phys. Chem. B*, 2010, **4**, 839]
7. Берлин Ал. Ал. *Кинетический метод в синтезе полимеров*, Химия, Москва, 1973, с. 50.
8. Рахимов А.И. *Химия и технология фторорганических соединений*, Химия, Москва, 1977, с 100.

Об авторах:

КОНОВАЛОВА Инна Борисовна – кандидат химических наук, с.н.с. Лаборатории «Технологии полимерных сегнетоэлектриков», РУНЦ «Безопасность», МГТУ им. Баумана (105005, г. Москва, 2-ая Бауманская

ул., 5), инженер-исследователь Лаборатории № 22 ИОХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 47). e-mail: horty1989@mail.ru

ЗАВАРЗИН Игорь Викторович – профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией № 22 ИОХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 47). e-mail: igorzavarzin@yandex.ru

## Kinetics of radical polymerization of perfluoropropylvinyl ether in the presence of p-perfluorotoluyllic acid peroxide at high pressures

I.B. Konovalova<sup>1,2\*</sup>, I. V.Zavarzin<sup>2\*</sup>, S. A. Kanaev<sup>2</sup>, A.A. Zharov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow

<sup>2</sup>N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

The kinetics of radical polymerization of perfluoropropylvinyl ether (PFPE) was investigated in the presence of a radical initiator at pressures of 264-1056 MPa and temperatures of 323-368 K. Activation energies were determined at different pressures: at P=10.56 kbar  $E_{act} = 135.4$  kJ/mol (32.4 kcal/mol), at P=7.04 kbar  $E_{act} = 108.3$  kJ/mol (25.9 kcal/mol). The activation volume of the

total polymerization rate  $\Delta V_0^{\neq} = -14.6$  cm<sup>3</sup>/mol was determined at T=353 K. The activation energies of the material initiation were calculated at different pressures (At P=10.56 kbar  $E_i = 123.3$  kJ/mol (29.5 kcal/mol), at P=7.04 kbar  $E_i = 88.3$  kJ/mol (21.1 kcal/mol)).

**Keywords:** perfluoropropylvinyl ether, radical polymerization, kinetics, p-perfluorotoluyllic acid peroxide

Дата поступления в редакцию: 20.08.2024.

Дата принятия в печать: 27.08.2024.