

## МОДИФИКАЦИЯ СКФ-32 МЕТОДОМ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Е.В. Шувалова<sup>1</sup>, М.О. Макеев<sup>2</sup>, Г.А. Киракосян<sup>3</sup>, Т. С. Зархина<sup>4</sup>,  
И.Б. Коновалова<sup>1,2</sup>, Д.В. Курилов<sup>1</sup>, Е.Л. Бурьянская<sup>2</sup>,  
А.С. Осипков<sup>2</sup>, П.А. Михалев<sup>2</sup>, Е. С. Измалкова<sup>1</sup>, И.В. Заварзин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского  
Российской академии наук», г. Москва

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет им.  
Баумана», г. Москва

<sup>3</sup> ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук», г. Москва

<sup>4</sup> ФГБУН «Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.И. Семенова Российской академии наук», г. Москва

Была проведена модификация фторкаучука СКФ-32 каталитическим гидродехлорированием с образованием сополимера винилиденфторида и трифторэтилена. Для проведения реакции гидродехлорирования подобран эффективный катализатор 5% Pd/C. Посредством ЯМР- и ИК-спектроскопий доказано, что гидродехлорирование фторкаучука СКФ-32 проведено исчерпывающе. Определены  $T$  начала разложения полученного сополимера винилиденфторида и трифторэтилена ( $380^\circ\text{C}$ ) и  $T_{\text{стекл}}$  ( $-13,7^\circ\text{C}$ ). Установлен мольный состав исходного фторкаучука СКФ-32 (сополимер винилиденфторида и трифторхлорэтилена, соотношение мономеров 71:29).

**Ключевые слова:** гидродехлорирование, 5% Pd/C, СКФ-32, ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия.

### Введение

Начиная с момента открытия в 1969 году [1] уникальной пьезоэлектрической способности поливинилиденфторида (ПВДФ), полимеры на основе винилиденфторида (ВДФ) стали привлекать к себе повышенное внимание в силу присущим им превосходным диэлектрическим, сегнетоэлектрическим, пьезоэлектрическим, пирозэлектрическим свойствам, их широкого применения в конденсаторах с высокой диэлектрической проницаемостью, пьезоэлектрических или электрострикционных

преобразователях/исполнительных механизмах и свойств сегнетоэлектрической памяти [2–7]. В течение нескольких минувших десятилетий изучались диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства фторсополимеров, синтезированных посредством прямой сополимеризации ВДФ с другими мономерами, такими как гексафторпропилен (ГФП), трифторхлорэтилен (ТФХЭ), тетрафторэтилен (ТФЭ) и трифторэтилен (ТрФЭ) [8–12]. Примечательно, что в ряду вышеперечисленных сомономеров одним из наиболее эффективных для регулирования структуры полимерной цепи, кристаллической и сегнетоэлектрической фаз в сополимере был признан ТрФЭ. В состав сополимера ВДФ–ТрФЭ входит более 20 мол. % ТрФЭ, что приводит к образованию исключительно *транс*-изомерной цепи. Следует отметить, что кристаллизация  $\beta$ -типа и сегнетоэлектрические свойства образующегося сополимера ВДФ–ТрФЭ не зависят от условий получения [13,14].

Сополимеры с превосходными пьезоэлектрическими свойствами находят свое широкое применение в качестве датчиков, исполнительных механизмов и преобразователей большой площади благодаря их гибкости и технологичности [15,16]. Сополимер ВДФ–ТрФЭ может быть синтезирован в результате непосредственной сополимеризации мономеров ВДФ и ТрФЭ путем свободнорадикальной полимеризации в суспензии. Между тем в связи с низкой производительностью, низкой стабильностью при температуре окружающей среды, а также высокой стоимостью и значительной разницей в значениях коэффициентов реакционной способности ТрФЭ и ВДФ-блоков, непосредственно синтезируемый сополимер ВДФ–ТрФЭ обладает рядом недостатков, таких как, например, высокая стоимость, низкая производительность и плохая консистенция образующегося сополимерного состава [17]. Альтернативный процессу непосредственной сополимеризации способ, который предполагает вовлечение сополимера ВДФ–ТФХЭ, представляющего собой фторкаучук СКФ 32, в реакцию гидродехлорирования, был разработан в 1984 году [18–20] и в дальнейшем стал успешно применяться для получения сополимера ВДФ–ТрФЭ. В 2011 году использовались катализаторы, получаемые на основе комплексов меди. Найдено, что мономерные звенья ВДФ и ТрФЭ в получаемых вышеупомянутым способом сополимерах в основном связаны в последовательности  $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CHF}\text{CF}_2-$ , в то время как в процессе суспензионной полимеризации в основном образуются звенья, связанные в последовательности  $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{CHF}-$  [18–23]. В роли эффективного катализатора, используемого для гидрогенолиза, хорошо себя зарекомендовал палладий, нанесенный на уголь [24]. Так, в этой

работе успешно осуществлено гидродехлорирование хлорбензола водородом с использованием каталитической системы Pd/C.

В настоящей работе авторами поставлена задача получения сополимера ВДФ–ТрФЭ исходя из фторкаучука СКФ-32 (сополимер ВДФ и ТФХЭ) реакцией гидродехлорирования атомарным водородом с использованием 5% Pd/C в качестве катализатора.

### Экспериментальная часть

Реакцию гидродехлорирования фторкаучука СКФ-32 проводили в стальном автоклаве объемом 100 мл. Предварительно приготовленный раствор СКФ 32 в смеси растворителей загружали в автоклав и добавляли катализатор, содержащий Pd. Автоклав помещали на магнитную мешалку с подогревом. Далее автоклав с реакционной смесью продували водородом (3 раза). Температуру в реакционной смеси варьировали от 110 до 170°C, давление подаваемого из баллона в реакционную смесь водорода составляло 0.5–4 МПа.

В одном из предварительных опытов раствор СКФ-32 готовили в смеси диоксана и ТГФ (3:1), при этом концентрация СКФ-32 составляла 2%; использовали 2%-ный Pd/сибунит (0.2 г) в качестве катализатора. В этих условиях конверсия гидродехлорирования достигала 70%. В других предварительных опытах протекание реакции изучалось в присутствии как 2.75%-ного, так и 1.3%-ного растворов СКФ-32 в смеси диоксан–ТГФ (1:1). Примечательно, что как повышение (до 2.75%), так и снижение (до 1.3%) концентрации присутствующего в реакционной смеси СКФ 32 не способствовало увеличению значений величины конверсии процесса гидродехлорирования. Напротив, снижение (до 1.3%) концентрации СКФ-32 в реакционной смеси приводило к ощутимому ее уменьшению (вплоть до 22%).

Так как во время протекания реакции гидродехлорирования выделяется хлористый водород, то с целью его нейтрализации в реакционную смесь добавляли 0.2 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, однако это не привело к значительному увеличению конверсии реакции. Отметим также, что введение 0.2 г SiO<sub>2</sub> как сорбента HCl также не привело к положительному результату.

Таким образом, основываясь на результатах, полученных в предварительных экспериментах, для проведения реакции гидродехлорирования СКФ 32 в качестве оптимальных были выбраны следующие условия: температура процесса, варьирующаяся в интервале от 140 до 170°C; давление водорода – не ниже 4.0 МПа; продолжительность процесса – 20 ч.

Существенной особенностью реакции с полимером является то, что в процессе протекания реакции поверхность катализатора покрывается пленкой исходного СКФ-32, препятствуя эффективной адсорбции атомов водорода на металлическом катализаторе, и в силу этого протекание реакции гидродехлорирования прекращается и конверсия не превышала 60%. Поэтому в реакционную смесь добавляли свежую порцию катализатора. Проведение четырех циклов позволило осуществить исчерпывающее гидродехлорирование, при этом продолжительность каждого цикла составляла 20 ч.

После первого цикла реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли свежую порцию катализатора. После второго цикла катализатор отделяли от раствора полимера центрифугированием (4000 об/мин) и декантированием; раствор полимера затем помещали в автоклав и добавляли свежую порцию катализатора. После третьего цикла реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли свежую порцию катализатора. После четвертого (заключительного) цикла катализатор отделяли от раствора полимера центрифугированием и декантированием. Полученный полимерный продукт промывали изопропиловым спиртом с целью удаления остатков растворителей (диоксана и ТГФ) и затем сушили в вакууме при комнатной температуре.

В настоящей работе были также протестированы такие катализаторы, как 1% Pd/TiO<sub>2</sub> и 3% Pd/SiO<sub>2</sub>. Эти катализаторы проявили высокую активность в реакции гидродехлорирования. Так, случае использования 1% Pd/TiO<sub>2</sub> 100%-ная конверсия была достигнута за три цикла, а в случае 3% Pd/SiO<sub>2</sub> – за два цикла. По-видимому, эффективность действия катализаторов в этих случаях объяснима тем, что у носителей, таких как оксиды титана и кремния, удельная площадь поверхности значительно меньше, чем таковая у активированного угля. В силу упомянутой особенности активные центры металла (палладия) локализуются преимущественно на поверхности катализатора, что и обуславливает проявление высокой каталитической активности. Между тем в данной реакции использование 1% Pd/TiO<sub>2</sub> как катализатора было признано неприемлемым по причине того, что носитель TiO<sub>2</sub> (бесцветный при нормальных условиях) в случае его нагревания приобретает желтый цвет и окрашивает образующийся в процессе реакции сополимер ВДФ–ТрФЭ.

В таблице 1 приведены условия получения и количество получившегося сополимера ВДФ-ТрФЭ

Таблица 1.

Условия реакции каталитического гидродехлорирования СКФ 32

m СКФ -32, г	Раств-тель	Кат.	m <sub>кат</sub> , г	T, °C	P, МПа	t, ч	% ост Cl
0,8	Диоксан 20 мл+ 2 мл ТГФ	2%Pd/сиб	0,2	145	1,3	5	10%
0,5	Диоксан 10 мл+ 10 мл ТГФ	1%Pd/C	0,17	140	3,2	3 цикла по 20 ч.	3,23
0,5	Диоксан 7 мл+ 15мл ТГФ	5%Pd/C	0,15	140	3,0	3 цикла по 20 ч.	3,56
0,5	Диоксан 5 мл+ 15мл ТГФ	5%Pd/C	0,11	140	3,0	3 цикла по 5 ч	12,1
0,5	Диоксан 5 мл+ 20мл ТГФ	5%Pd/C	0,11	140	1,3	3 цикла по 20 ч.	10,54
1	Диоксан 20 мл+ 20мл ТГФ	5%Pd/C	0,33	170	4,0	4 цикла по 20 ч.	0
0,5	Диоксан 10 мл+ 10мл ТГФ	1% Pd/TiO <sub>2</sub>	0,13	170	4,0	3 цикла по 20 ч.	0
0,5	Диоксан 10 мл+ 10мл ТГФ	3% Pd/SiO <sub>2</sub>	0,13	170	4,0	2 цикла по 20 ч.	0

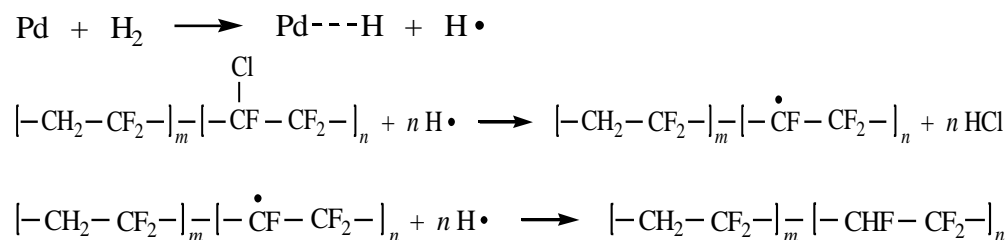
Спектры ЯМР исходного СКФ 32 и полученного сополимера ВДФ-ТрФЭ регистрировали на приборе «Bruker AC-200». ИК-спектры получены на приборе «Bruker IFS 113v» методом нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО). Температуру стеклования (T<sub>с</sub>) сополимера ВДФ-ТрФЭ измеряли методом сканирующей дифференциальной калориметрии (ДСК). Дифференциальный термический анализ образцов полученного сополимера ВДФ-ТрФЭ проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 фирмы NETZSCH. Навески исследуемых образцов брали в количествах 5–10 мг. Изучение процесса термоокислительной деструкции сополимера осуществляли в атмосфере воздуха при скорости потока газа 20 мл/мин и линейной скорости нагрева 10 °C/мин. Изменения, связанные с потерей массы образца, регистрировались с точностью до 10<sup>-3</sup> мг; относительные погрешности измерения температуры и тепловых эффектов составляли соответственно ±1.5 °C и ±3 %. Процесс термической деструкции описывали наблюдаемыми зависимостями от температуры величины

потери массы (ТГ), скорости потери массы (ДТГ) и тепловых эффектов (ДСК). Определяли температуру начала потери массы ( $T_{\text{нпм}}$ ), температуру потери 50% массы ( $T_{50\% \text{пм}}$ ), температуру начала окисления ( $T_{\text{но}}$ ), суммарный тепловой эффект процесса ( $Q$ , Дж/г) и максимальную скорость потери массы ( $W_{\text{макс}}$ ).

*Методика определения температуры стеклования сополимера ВДФ–ТрФЭ.*

Измерения значений  $T_g$  проводились на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 фирмы NETZSCH. Образец массой 10 мг помещали в керамический тигль, снабженный крышкой, охлаждали жидким азотом со скоростью 2 °С/мин в интервале температур от +20 до 0 °С, далее – со скоростью 1 °С/мин в интервале температур от 0 °С до –25 °С. В процессе охлаждения регистрировали кривые изменения тепловыделения (ДСК), кривые потери массы (ТГ) и температуры (Т). После охлаждения до –25 °С образец нагревали со скоростью 1 °С/мин в интервале температур от –25 до 0 °С, далее – со скоростью 2 °С/мин в интервале температур от 0 до +20 °С. Описанный цикл проводили три раза.

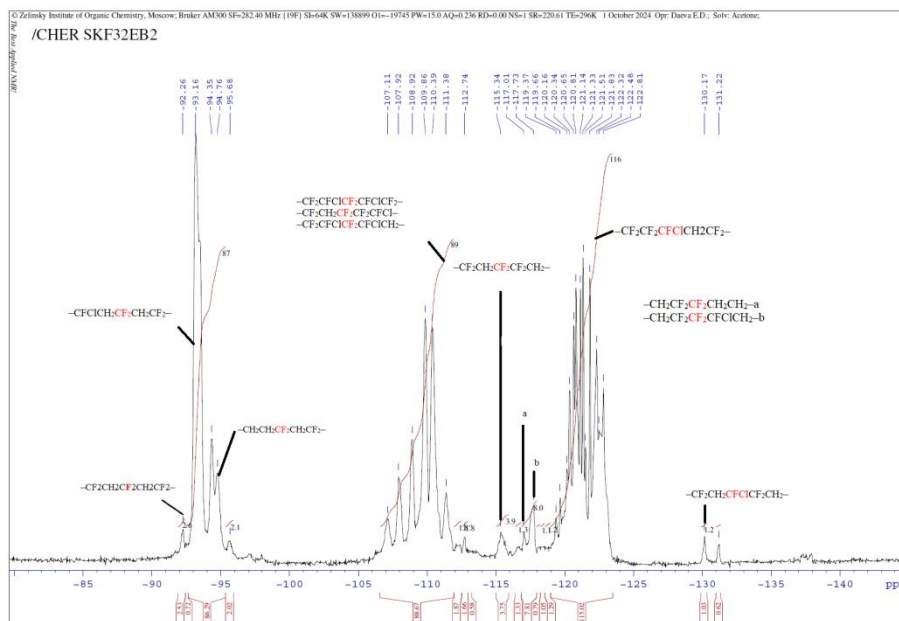
*Механизм реакции гидрирования [24]*



Из представленного на схеме механизма видно, что в результате взаимодействия Pd (Pd обладает сильным сродством к водороду) с молекулярным водородом происходит выделение атомарного водорода (активной частицы  $\text{H} \cdot$ ). Выделяющийся атомарный водород, реагируя с СКФ 32, отрывает атом хлора с образованием  $\text{HCl}$ . На стадии роста цепи образуются радикалы  $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]_m [-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-]_n$ . В результате рекомбинации радикалов  $\text{H} \cdot$  и  $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]_m [-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-]_n$  происходит обрыв цепи.

### Результаты и обсуждение

Состав и строение исходного фторкаучука СКФ-32 исследовали методом ЯМР спектроскопии  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$ . Спектры представлены ниже.

Рис. 1 Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  СКФ-32. Спектр получен в дейтероацетоне.

В табл. 2 представлены соответствия пиков ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектра исходного СКФ-32.

Таблица 2.

Соответствия пиков ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектра исходного СКФ-32

Регистрируемый в спектре сигнал, $\delta$ , м.д.	Соответствующий фрагмент в мономерной последовательности	Спектральный диапазон**
-92.4	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$	$I_1$
-93.2 ÷ -93.5	$-\text{CFCICH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$	$I_1$
-94.0 ÷ -96.2	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$	$I_1$
-106.0 ÷ -107.8	$-\text{CF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICF}_2-$	$I_2$
-108.0 ÷ -109.3	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFCI}-$	$I_2$
-109.3 ÷ -113.1	$-\text{CF}_2\text{CFCICF}_2\text{CFCICH}_2-$	$I_2$
-114.7	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$I_3$
-117.0	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$I_4$
-118.2 ÷ -120.3	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFCICH}_2-$	$I_5$
-120.3 ÷ -123.3	$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFCICH}_2\text{CF}_2-$	$I_5$
-129.5 ÷ -130.1	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CFCICF}_2\text{CH}_2-$	$I_6$

Состав спектров исследовали по методике и формулам из статьи [25].

$$\frac{\text{ВДФ } mol\%}{\text{ТФХЭ } mol\%} = \frac{I_1 + I_2 + 3I_3 - I_4}{I_5 + I_6 + 2(I_4 - I_3)} \times 1.5 = 2.5$$

где  $I_1$  – интегральная интенсивность диапазона спектра от – 92.4 до – 96.2 м.д.,  $I_2$  = от –106.0 до –113.1 м.д.,  $I_3$  = –114.7 м.д.,  $I_4$  = – 117.0 м.д.,  $I_5$  = от –118.2 до –123.3 м.д.,  $I_6$  = от –129.5 до –137.2 м.д..

$$\frac{\text{ВДФ } mol\%}{\text{ТФХЭ } mol\%} = \frac{2.6 + 87 + 2.1 + 89 + 8.8 + 33.9 - 1.3}{8 + 116 + 1.2 + 2(1.3 - 3.9)} \times 1.5 = 2.5$$

Мольный состав исходного фторкаучука СКФ-32 - 71/29.

TE=296K 1 October 2024 Opr: Daeva E.D.; Solv: Acetone;

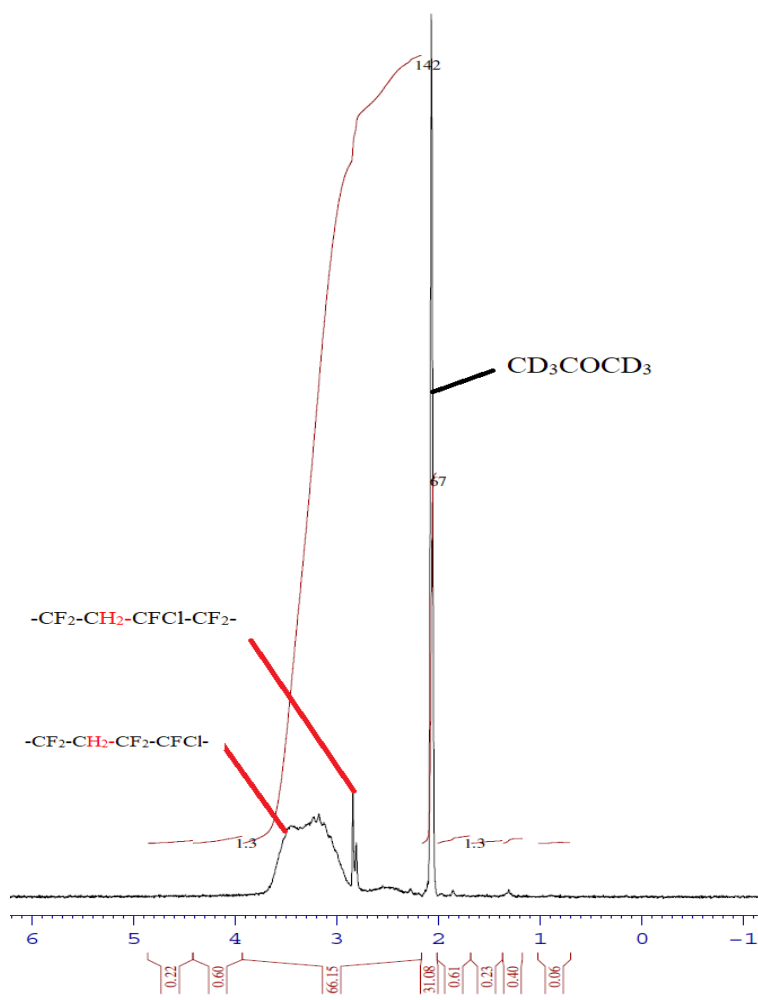


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  СКФ-32. Спектр получен в дейтероацетоне

Сигнал, регистрируемый в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  исходного СКФ-32 в области 3.0–3.7 м.д., соответствует звену  $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$ , тогда как сигнал, регистрируемый в области 2.7–2.9 м.д., соответствует звену  $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-$  [26]. Пик, регистрируемый в области 2.1 м.д., соответствует ацетону- $d_6$

Исходный СКФ-32 и продукт, получаемый в реакции гидродехлорирования, исследовали ИК-спектроскопией с использованием методики НПВО. На рис. 3 представлены фрагменты ИК-спектров исходного СКФ-32, а также полученного в результате исчерпывающего гидродехлорирования сополимера ВДФ-ТрФЭ. Так, в ИК-спектре исходного СКФ-32 наблюдаются полосы поглощения связей  $\text{C}-\text{F}$ ,  $\text{C}-\text{Cl}$  и  $\text{C}-\text{C}$ , регистрируемые соответственно в интервалах частот ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1000–1300, 700–819 и 850–1210 [27].

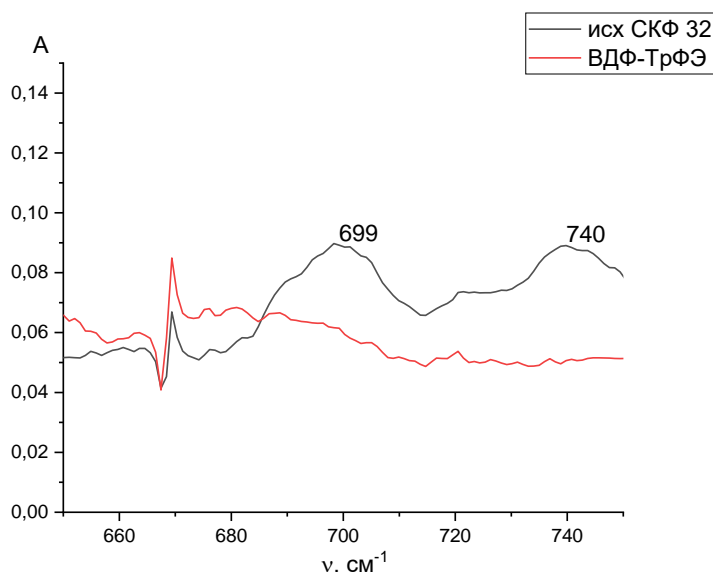


Рис. 3. ИК спектры исходного СКФ-32 и полученного в результате реакции исчерпывающего гидродехлорирования сополимера ВДФ-ТрФЭ

Из рис. 3 видно, что присутствующие в ИК-спектрах исходного СКФ 32 широкие полосы поглощения связи  $\text{C}-\text{Cl}$  (регистрируемые в областях  $\sim 699$  и  $740 \text{ cm}^{-1}$ ) отсутствуют в ИК-спектре исчерпывающе гидродехлорированного продукта.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  получен в дейтероацетоне.

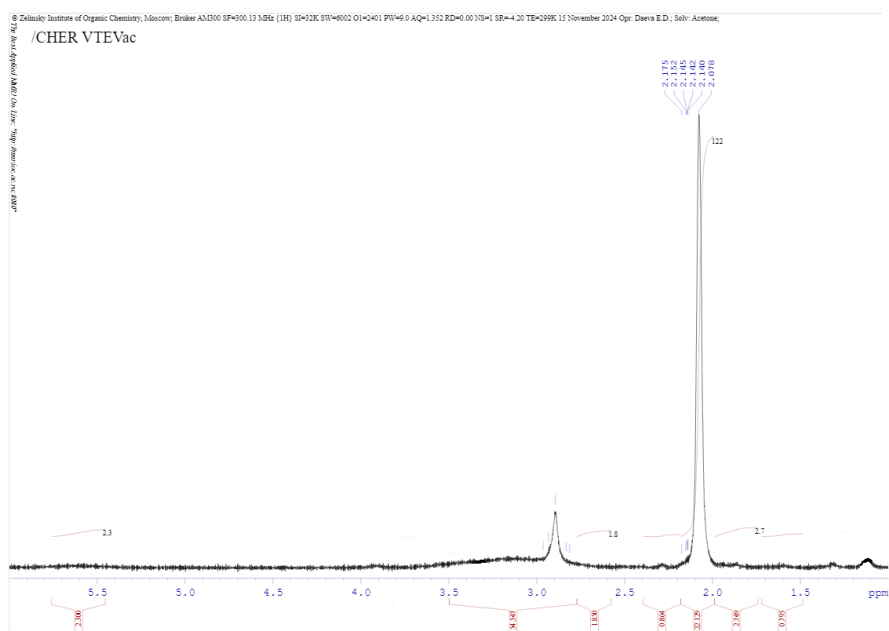


Рис.4. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  сополимера ВДФ-ТрФЭ в дейтероацетоне

Из рис. 4 видно, что пик, регистрируемый в области 2.1 м.д., соответствует ацетону- $d_6$ , тогда как пик, регистрируемый в области 2.9 м.д., соответствует протонам в двух эквивалентных метиленовых группах звена

$-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ ; пик, регистрируемый в области 5.5 м.д., – протону в звене –

$-\text{CF}_2-\text{CFH}-$ . Пик при 3.5 м.д., соответствующий протонам в метиленовой группе звена  $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-$ , отсутствует, что указывает на полное замещение хлора.

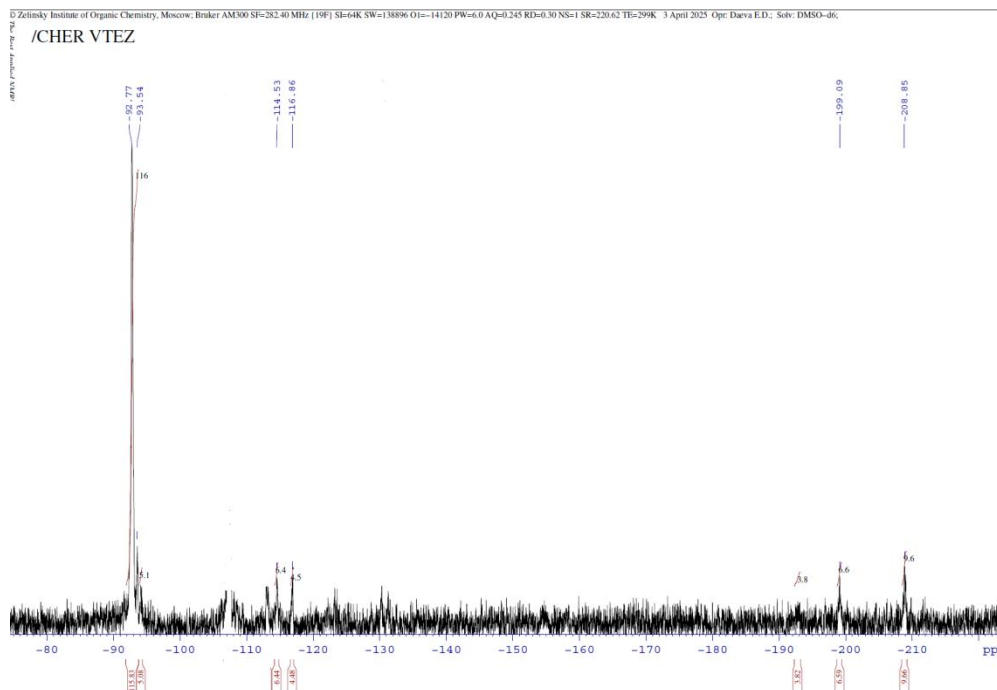


Рис.5. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  сополимера ВДФ-ТрФЭ в ДМСО  $d_6$

В табл. 3 представлены соответствия пиков ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектра полученного сополимера.

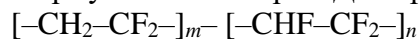
Таблица 3.

Соответствия пиков ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектра полученного сополимера

Пик	Соответствие	Диапазон спектра
-92.8 – -93.5 м.д.	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$	$I_1$
-114.5 м.д.	$-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$I_2$
-116.9 м.д.	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$I_3$
-192.0 ~ -208.8 м.д.	Звенья, содержащие группу $\text{CFH}$	$I_4$

В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  сополимера ВДФ-ТрФЭ отсутствуют пики, указывающие на наличие хлора и присутствуют пики в области  $-192.0 \sim -208.8$  м.д., указывающие на группу  $\text{CFH}$

Формула сополимера ВДФ-ТрФЭ



( $m:n$  равно 71:29)

Характеристическую вязкость СКФ 32 измеряли в растворителе этилацетате (предварительно перегнанном над хлоридом кальция) при температуре  $25^\circ\text{C}$  в вискозиметре Уббелюде.

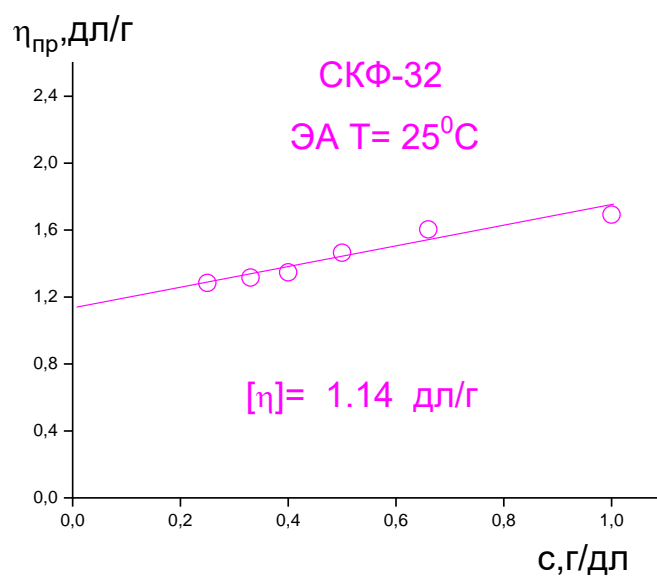


Рис. 6. Измерение характеристической вязкости исходного СКФ 32

$[\eta] = 1,14 \text{ дЛ/г}$

Результаты дифференциального термogrавиметрического анализа (ДТА) сополимера ВДФ-ТрФЭ

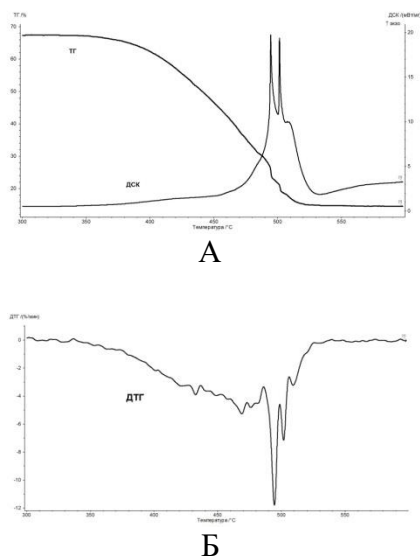


Рис. 7. Кривые процесса ТОД сополимера ВДФ-ТрФЭ, где А- ТГ-потеря массы, ДСК- тепловые эффекты, сопровождающие процесс ТОД, Б - ДТГ- дифференциальная кривая потери массы

Параметры процесса ТОД сополимера ВДФ-ТрФЭ представлены в табл. 4

Таблица 4.

Параметры процесса ТОД сополимера ВДФ-ТрФЭ

Параметры	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3	Стадия 4
$T_{\text{нпм}}, ^\circ\text{C}$	380			
$T_{\text{max } W}, ^\circ\text{C}$	470	494	502	510
$W_{\text{max}}, \%/ \text{мин}$	4	12	7	3
$\Delta m, \%$	40	6	4	2
$T_{\text{max экз}}, ^\circ\text{C}$	-	494	502	510
Кокс, %				16
Q, Дж/г	1953			

Где:  $T_{\text{нпм}}$  – температура начала потери массы,  $T_{\text{max } W}$ – температура максимальной скорости потери массы,  $W_{\text{max}}$  - максимальная скорость

потери массы,  $\Delta m$  - потеря массы на данной стадии,  $T_{\text{мах экз}}$  - температура максимума экзо эффекта,  $Q$  - величина теплового эффекта.

Процесс термоокислительной деструкции (ТОД) сополимера ВДФ-ТрФЭ начинается при температуре 380 °С и протекает с незначительной скоростью вплоть до 470 °С с потерей массы 40 %. По всей вероятности, на этой стадии происходит разрыв наименее термостойких связей сшивки. Далее наблюдаются две стадии потери массы, протекающие с максимальной скоростью при температурах 494 и 502 °С, с незначительной потерей массы (6 и 4% соответственно), сопровождаемые интенсивным тепловыделением с максимумами экзо пиков при температурах 494 и 502 °С. Очевидно, на данной стадии происходит выгорание крупных конденсированных фрагментов, оставшихся в структуре сополимера ВДФ-ТрФЭ. Последняя стадия (4-я), протекающая с максимальной скоростью 3 %/мин., при температуре 510 °С, с меньшим, чем у предыдущих двух стадий, тепловыделением относится к формированию коксового остатка, составляющего 16%. Суммарный тепловой эффект процесса ТОД сополимера ВДФ-ТрФЭ в интервале температур 380- 530 °С составляет 1953 Дж/г. Учитывая, что по литературным данным  $T$  начала потери массы СКФ 32 равняется 320°С [28], то полученный сополимер ВДФ-ТрФЭ более термостоек.

Результат определения температуры стеклования сополимера ВДФ-ТрФЭ представлен на рис. 8.

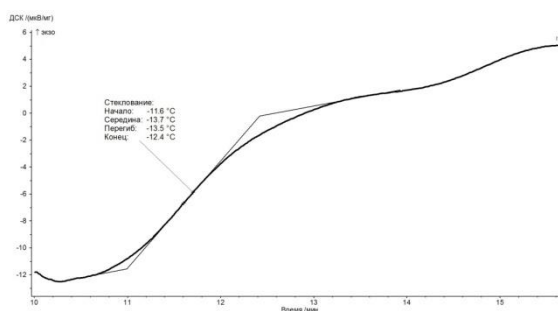


Рис.8 Кривая ДСК стеклования сополимера ВДФ-ТрФЭ

Из графика, изображенного на рис. 8, видно, что значение температуры стеклования ( $T_g$ ) полученного реакцией гидродегидрохлорирования сополимера ВДФ-ТрФЭ равно  $-13.7$  °С, и оно отличается от соответствующего значения  $T_g$  исходного СКФ 32, которое, как это следует из литературных данных [29], составляет  $-22$  °С.

### Заключение

С помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии доказано, что гидродехлорирование прошло полностью. Присутствующие в ИК-спектрах исходного СКФ 32 широкие полосы поглощения связи С–Cl (регистрируемые в областях  $\sim 699$  и  $740\text{ см}^{-1}$ ) отсутствуют в ИК-спектре полученного сополимера ВДФ-ТрФЭ. В ЯМР- спектре полученного сополимера ВДФ-ТрФЭ пик при 3.5 м.д., соответствующий протонам в метиленовой группе звена  $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CFCl}-\text{CF}_2-$ , отсутствует, что указывает на отсутствие хлора в полученном сополимере ВДФ-ТрФЭ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSN-2025-0004)

### Список литературы:

1. H. Kawai, Japan. *J. Appl. Phys.*, 1969, **8**, 975-976.
2. Z. Cui, N. T. Hassankiadeh, Y. Zhang, E. Drioli and Y. M. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, 2015, **51**, 94-126.
3. W. C. Gan, W. H. A. Majid and T. Furukawa, *Polymer*, 2016, **82**, 156-165
4. Q. M. Zhang, V. Bharti and X. Zhao, *Science*, 1998, 280, 2101-2104.
5. Z. Yu, C. Ang, L. E. Cross, A. Petchsuk and T. C. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 1737-1739.
6. R. L. Moreira, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 152901.
7. P. Martins, A. C. Lopes and S. Lanceros-Mendez, *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**, 683-706.
8. T. C. Chung, A. Petchsuk and G. W. Taylor, *Ferroelectrics Lett.*, 2001, **28**, 135-143.
9. Z. C. Zhang and T. C. Chung, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5187-5189.
10. B. J. Chu, X. Zhao, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang, F. Bauer and Q. M. Zhang, *Science*, 2006, **313**, 334-336.
11. Z. C. Zhang and T. C. Chung, *Macromolecules*, 2007, **40**, 9391-9397.
12. Z. C. Zhang and T. C. Chung, *Macromolecules*, 2007, **40**, 783-785.
13. E. Fukada, *Ferroelectrics*, 1995, **171**, 1-3.
14. R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom, G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh and D. M. de Leeuw, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 243-248.
15. B. Améduri, B. Boutevin and G. Kostov, *Prog. Polym. Sci.*, 2001, **26**, 105-187.
16. H. G. Kassa, R. Cai, A. Marrani, B. Nysten, Z. Hu and A. M. Jonas, *Macromolecules*, 2013, **46**, 8569-8579.
17. B. Ameduri, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 6632-6686.
18. R. E. Cais and J. M. Kometani, *Macromolecules*, 1984, **17**, 1932-1939.
19. R. E. Cais and J. M. Kometani, *Macromolecules*, 1985, **18**, 1354-1357.

20. A. J. Lovinger, D. D. Davis, R. E. Cais and J. M. Kometani, *Polymer*, 1987, **28**, 617-626.
21. Y. Lu, J. Claude, Q. Zhang and Q. Wang, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6962-6968.
22. Y. Lu, J. Claude, B. Neese, Q. Zhang and Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8120-8121.
23. S. B. Tan, E. Q. Liu, Q. P. Zhang and Z. C. Zhang, *Chem. Comm.*, 2011, **47**, 4544-4546.
24. R.M. Mironenko, O.B. Belskaya, V.S. Solodovnichenko, T.I. Gulyaeva, Yu.G. Kryazhev, V.A. Likholobov, *Kinetics and Catalysis*, 2016, **57**, 2, 229–233.
25. H. Gong, X. Zhang, Y. Zhang, A. Zheng, Sh. Tan and Zh. Zhang, *RSC Adv.*, 2016, **79**, DOI: 10.1039/C6RA11757K
26. Е. А. Клеймюк, А. И. Косякова, А. И. Бузин, В. Г. Шевченко, Ю. Н. Лупоносов, С. А. Пономаренко, *Высокомолек. соединения. Сер. С*, 2022, **64**, 2, с. 218–228
27. Нудельман З.Н. *Фторкаучуки: основы, переработка, применение*. ПИФ РИАС, Москва, 2007, с. 100.
28. Максимов Б. Н., Барабанов В. Г., Серушкин И. Л. *Промышленные фторорганические продукты: справочное издание*. СПб, Химия, 1996, с. 70
29. Паншин Ю.А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц.С. *Фторопласты*. Ленинград, Химия, 1978, с. 164.

*Об авторах:*

ШУВАЛОВА Елена Владимировна – к.х.н., н.с. лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47); email: [evshouvalova@yandex.ru](mailto:evshouvalova@yandex.ru)

МАКЕЕВ Мстислав Олегович – к.т.н., зав. лаборатории «Технологии полимерных сегнетоэлектриков», МГТУ им. Баумана (105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, с. 1); e-mail: [m.makeev@bmstu.ru](mailto:m.makeev@bmstu.ru)

КОНОВАЛОВА Инна Борисовна – к.х.н., с.н.с лаборатории «Технологии полимерных сегнетоэлектриков», МГТУ им. Баумана (105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, с. 1), инженер-исследователь Лаборатории химии стероидных соединений ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47); e-mail: [horthy1989@mail.ru](mailto:horthy1989@mail.ru)

КУРИЛОВ Дмитрий Вадимович – к.х.н., н.с. Лаборатории химии стероидных соединений ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47); e-mail: kur-dv@mail.ru

БУРЬЯНСКАЯ Евгения Львовна – м.н.с. лаборатории «Технологии полимерных сегнетоэлектриков», МГТУ им. Баумана (105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, с. 1); e-mail: buryanskayael@bmstu.ru

КИРАКОСЯН Гайанэ Артаваздовна – к.х.н., с.н.с. лаборатории координационной химии щелочных и редких элементов ИОНХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31); e-mail: gayakira@mail.ru

ЗАРХИНА Татьяна Сидоровна – к.х.н., с.н.с., Лаборатория модифицированных полимерных систем ФИЦ ХФ РАН (119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4); e-mail: zarkhina@mail.ru

ОСИПКОВ Алексей Сергеевич – к.т.н., в.н.с. лаборатории «Технологии полимерных сегнетоэлектриков», МГТУ им. Баумана (105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, с. 1); e-mail osipkov@bmstu.ru

МИХАЛЕВ Павел Андреевич – зам. зав. лабораторией «Технологии маскирующих материалов», МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, с. 1); e-mail pamikhalev@bmstu.ru

ИЗМАЛКОВА Екатерина Сергеевна – инженер-исследователь «Центр коллективного пользования ИОХ РАН» (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47); e-mail: izmalkovaes@ioc.ac.ru

ЗАВАРЗИН Игорь Викторович – зав. лаб. № 22 ИОХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47); e-mail: igorzavarzin@yandex.ru

## **CHEMICAL MODIFICATION OF RUBBER SKF-32 BY HYDRODECHLORINATION ON Pd CATALYST**

E.V. Shuvalova<sup>1</sup>, M.O. Makeev<sup>2</sup>, I.B. Konovalova<sup>1,2</sup>, E. Buryanskaya<sup>2</sup>,  
D.V. Kurilov<sup>1</sup>, G.A. Kirakosyan<sup>3</sup>, T.S. Zarkhina<sup>4</sup>,  
A.S. Osipkov<sup>2</sup>, P.A. Mikhalev<sup>2</sup>, E.S. Izmailkova<sup>1</sup>, I.V. Zavarzin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> the N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow

<sup>2</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow

<sup>3</sup> N.S. Kurnakov Institute of Inorganic Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow

<sup>4</sup> N.I. Semenov Institute of Physical Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow

Hydrodechlorination of fluoro was carried out with the formation of a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. An effective catalyst has been selected for the hydrodechlorination reaction – a 5% Pd/C. By means of NMR and IR spectroscopy, it has been proved that the hydrodechlorination of fluoro rubber SKF-32 has been carried out exhaustively. The T of the beginning of decomposition of the obtained copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (380°C) and T of glass (-13.7°C) were determined. The molar composition of the initial fluoro rubber SKF 32 (a copolymer of vinylidene fluoride and trifluorochloroethylene, the ratio of monomers 71:29) has been established.

**Keywords:** hydrodechlorination, 5% Pd/C catalyst, SKF 32, NMR spectroscopy, IR spectroscopy.

Дата поступления в редакцию: 11.11.2025.

Дата принятия в печать: 18.11.2025.