

УДК 54:001.8(470)

МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ ПОЛИ- И ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ФРАГМЕНТОВ В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ОБЗОР

С. В. Кудашев

*Волгоградский государственный технический университет
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 28
e-mail: kudashev-sv@yandex.ru*

Аннотация: Обзор посвящен химическим и физико-химическим особенностям введения поли- и перфторированных соединений в макромолекулярные системы. Обобщены сведения о свойствах, а также прикладном значении фторполимеров и полимерных композиционных материалов, содержащих фторированные фрагменты. Настоящий обзор состоит из двух частей. В первой части обсуждаются достижения в области химии фторполимеров и с использованием наукометрических баз Scopus, Web of Science проводится библиометрический и тематический анализ публикаций. Во второй части на примере ряда гетероцепных полимеров рассматривается влияние поли- и перфторированных соединений на структуру и свойства модифицированных алифатических полиамидов, ароматических сложных полиэфиров и полиуретанов в зависимости от метода введения добавки (модификация полимера на стадии его получения, переработки, поверхностная модификация готовых изделий). Отмечается перспективность создания фторсодержащих композиционных и нанокomпозиционных материалов, содержащих иммобилизованные на высокодисперсном носителе поли- и перфторированные соединения. Библиография 185 ссылок.

Ключевые слова: фторполимеры, полифторированные соединения, перфторированные соединения, фтор, полифторированные спирты, гетероцепные полимеры, модификация, структура, свойства, монтмориллонит, носитель, иммобилизация, композиционные материалы, нанокomпозиты.

Содержание

- Введение.
- 1. Положение фторполимеров на мировом рынке: перспективы развития, производители и научные школы.

- 2. Библиометрический анализ публикаций по фторполимерам с использованием международных наукометрических реферативных баз.
- 3. Введение поли- и перфторированных соединений в макромолекулярные системы на стадии получения алифатических полиамидов, ароматических сложных полиэфиров и полиуретанов.
- 4. Введение поли- и перфторированных соединений в макромолекулярные системы на стадии переработки алифатических полиамидов, ароматических сложных полиэфиров и полиуретанов. Поверхностная модификация полимерных материалов поли- и перфторированными соединениями.
- 5. Полимерные композиционные материалы, содержащие поли- и перфторированные соединения, иммобилизованные на высокодисперсном носителе или микрокапсулированные в оболочку.
- Выводы.

Введение

Уникальные свойства фторсодержащих полимерных материалов выдвинули их в число ведущих приоритетных научных направлений для решения широкого круга задач, определяющих развитие отечественной и мировой полимерной индустрии [1–6]. Производство и потребление фторполимеров и фторполимерных композитов постоянно расширяется в связи с возрастанием потребностей различных отраслей народного хозяйства. Отличительными особенностями большинства фторсодержащих материалов являются высокая теплостойкость, химическая и биологическая инертность, атмосферостойкость, хорошие физико-механические свойства, в т. ч. стойкость к абразивному истиранию, пониженная горючесть, а также приемлемые диэлектрические характеристики [7–16].

В настоящее время фторполимерные материалы на мировом рынке представлены разнообразными по структуре и свойствам продуктами [6, 9, 10, 17–19]:

- пластики, эластомеры и эластопласты;
- нерастворимые, ненабухающие и, наоборот, растворимые в растворителях материалы;
- радиационно стойкие фторполимерные композиты;
- нити и волокна со свойствами, превосходящими прочность высоколегированной стали;
- пленки с уникальными диэлектрическими и электроизоляционными свойствами, выдерживающие температуру жидкого водорода;
- фторкаучуки, способные эксплуатироваться в особо жестких условиях;

- коррозионностойкие покрытия с высокими барьерными свойствами (малая проницаемость для газов, паров, влаги и иных сред) и стойкими к атмосферным воздействиям;
- перфторированные гомо- и сополимеры для мембранного разделения газов (аморфные стеклообразные тефлоны AF, Nuflon AD 40H, 40L и 60, Cytop). Особенностью фторполимеров Nuflon является их растворимость во фторированных растворителях (перфторполиэфиры Galden PFPE и гидрофторэфиры), что обеспечивает получение однородных тонких (менее 1000 нм) полимерных пленок. Кроме того, изменение механических и физико-химических свойств фторполимера возможно при введении перфторполиэфирных смазочных материалов (Fomblin PFPE) и их функционализированных производных (Fluorolink PFPE).

Интерес к фторсодержащим карбоцепным полимерам первоначально возник в 1938 г., когда впервые была обнаружена способность тетрафторэтилена превращаться в химически и термически стабильный политетрафторэтилен, которому, однако, были присущи ряд существенных недостатков: малая механическая прочность, хладотекучесть и низкая радиационная устойчивость [20, 21]. В течение последующего десятилетия создавалась техническая база для получения фторсодержащих олефинов (тетрафторэтилена, винил- и винилиденфторидов, гексафторпропилена и хлортрифторэтилена), полимеров и сополимеров. Полученные материалы были успешно использованы в процессах разделения фторидов урана, а также для создания радиоэлектронных приборов (для высотной авиации, химической промышленности) [20–22].

Начиная с 60-х годов двадцатого века осуществляются попытки синтеза фторированных гетероцепных полимеров, содержащих в цепи атомы кислорода, азота, серы, кремния и фосфора, с термической устойчивостью, превышающей термоустойчивость политетрафторэтилена, что способствовало формированию отдельной области исследований – химии гетероцепных фторсодержащих высокомолекулярных соединений [23–28]. Следует отметить, что наибольший практический интерес представляют макромолекулярные системы, в которых атомы фтора непосредственно связаны с атомами углерода.

Присутствие в цепях макромолекул полярных групп в значительной степени оказывает влияние на надмолекулярную структуру полимера, способствуя увеличению межмолекулярного взаимодействия, и приводя к повышению механической прочности материалов. Улучшение комплекса свойств полимеров может достигаться как введением в их цепи отдельных атомов фтора или небольших перфторированных групп, так и использованием полностью фторированных мономеров, обеспечивающих, в ряде случаев,

максимальный эффект в улучшении свойств материалов.

Дальнейшее развитие химической промышленности, машино- и самолетостроения, сверхзвуковой авиации, ракетной и космической техники, радиоэлектроники и приборостроения, освоение атомной энергии уже было невозможно представить без фторсодержащих полимеров. Потребителями фторполимеров и композитов на их основе являются также автомобильная, электротехническая, металлургическая, медицинская и нефтехимическая отрасли промышленности [29–32].

1. Положение фторполимеров на мировом рынке: перспективы развития, производители и научные школы

Одним из главных факторов, стимулировавших развитие химии фторполимеров, являются возрастающие потребности различных отраслей промышленности в новых материалах (включая фторированные биополимеры, биоразлагаемые и координационные фторполимеры), способных работать в условиях, при которых другие полимеры не способны сохранить свою работоспособность. Развитие химии и технологии фторсодержащих полимеров и композитов может осуществляться принципиально по трем путям: синтез фторсодержащих мономеров, введение фторсодержащего модификатора на стадии получения или переработки полимера и, наконец, поверхностная модификация уже синтезированного полимера (гранул) или изделий из него (нити, пленки). Положительный эффект в изменении свойств (или даже приобретении новых) полимера может быть достигнут использованием как полифторированных, так и перфторированных соединений, в микроколичествах.

Ведущие фирмы мира, такие как Du Pont, Dongyue, Mitsubishi Chemical, 3M (Dyneon), Asahi Glass, Ohara Palladium Chemical Co., Sumitomo Chemical Co., Daikin, Gujarat, Solvay, AGC, Shanghai 3F, Juhua, Arkema, Kureha производят продукты средне- и малотоннажной химии (фторированные олигомеры и полимеры, поли- и перфторированные алканы, эфиры, спирты, кислоты, амины, кетоны, гетероциклические соединения и т. д.), использование которых для обработки материалов на основе карбо- и гетероцепных полимеров позволяет сообщать им пыле-, водо- и маслоотталкивающие свойства при сохранении способности пропускать воздух. Так, фирмой Daikin Global разработан широкий спектр фторполимеров (Polyflon, Neoflon) отличающихся текучестью расплава, размером частиц, температурой размягчения, электрическими свойствами и сроком службы.

В нашей стране развитие тематики фторполимеров обязано школам академиков И. Л. Кнунянца, В. В. Коршака, Н. А. Платэ, А. В. Фокина, Н. Н. Ворожцова, В. М. Бузника,

трудами З. А. Роговина, В. А. Пономаренко, Б. Ф. Маличенко, К. А. Кочешкова, А. Я. Якубовича, И. А. Грибовой, А. П. Краснова, А. И. Рахимова, Н. А. Адаменко и др., а также усилиями научных коллективов ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», МГУ им. М. В. Ломоносова, Волгоградского государственного технического университета и Институтов РАН: ИОХ им. Н. Д. Зелинского, ИПХФ, ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова, ИНХС им. А. В. Топчиева, ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина, ИОНХ им. Н. С. Курнакова, Институт химии ДВО РАН, ИНЭПХФ им. В. Л. Тальрозе и др. Серия ценных работ в области химии фтора и фторполимеров была выполнена Г. Брауном, О. Пирсом, Л. Уоллом, П. Таррантом, Н. Бартлеттом, Д. Сианези, У. Мас-Грейвом и др. [33–53].

Особо следует отметить вклад в развитие фторполимерной тематики таких организаций, как «Центр химии фтора–21» (ИНЭОС РАН) и Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии», основной целью создания которого является повышение эффективности фундаментальных и прикладных исследований, в области поиска, синтеза, модифицирования фторполимеров, изучения их свойств и строения, расширение областей применения фторполимерных материалов, совершенствование производства фторполимерных продуктов и содействие их инновационной реализации. Данный Консорциум был создан в 2007 г. в виде простого товарищества (координатор академик РАН В. М. Бузник) и представляет собой платформу для взаимодействия исследователей и производителей фторполимеров.

Весьма интересными являются сценарии развития и динамика мирового и отечественного рынка фторполимеров вплоть до 2030 г., предлагаемые различными маркетинговыми исследованиями (Roif Expert, Tebiz Group, Академия конъюнктуры промышленных рынков) [54, 55]. Так, предложены три этапа развития: негативный, инерционный и инновационный (Таблица 1).

Таблица 1. Прогноз развития российского рынка фторполимеров по данным Маркетингового исследования Tebiz Group (тыс. тонн).

Показатель	Негативный сценарий		Инерционный сценарий		Инновационный сценарий	
	2020 г.	2021 г.	2020 г.	2021 г.	2020 г.	2021 г.
Производство	3779	3359	4210	3873	5051	4801
Импорт	772	789	985	1064	1334	1522
Экспорт	4049	3788	4053	3880	3609	3416
Объем рынка	521	378	1184	1087	2827	2939

Такие страны, как Китай (5 млн. \$), Италия (3,1 млн. \$) и Германия (2,2 млн. \$) в 2019 г. возглавили список крупнейших стран-импортеров фторполимеров. Российские поставки экспорта фторполимеров за рубеж на протяжении 2015–2019 гг. выросли на 41,95% (с 28,39 до 40,3 млн. \$). Среди российских регионов крупнейшими поставщиками фторполимерной продукции стали в 2019 г. Кировская область (52,6% от общей величины поставок), Пермский край (41,36%) и Санкт-Петербург (5,23%), которые в общем объеме формировали 39,97 млн. \$ (Таблицы 2–4).

В России промышленным выпуском фторсодержащих соединений занимается АО «ГалоПолимер» (г. Пермь, г. Кирово-Чепецк), которое является одним из крупнейших производителей фторполимерной продукции, поставляющее на мировой рынок не менее 9% от всего вырабатываемого объема (свыше 80% от объемов внутреннего рынка). Пилотные и промышленные количества фторсодержащих соединений на отечественный рынок поставляют ЗАО «ПиМ-Инвест» (Московская обл.) и малые инновационные предприятия.

Таблица 2. Перечень некоторых российских малых инновационных предприятий, производящих фторполимерные продукты.

Наименование предприятия	Вид выпускаемой фторполимерной продукции и изделий
ООО НПП «Ресурс», г. Красноярск	Стержни сухой смазки для уменьшения износа пары колесо / рельсы рельсового транспорта, мостовых кранов
ООО «Флуралит синтез», г. Москва	Ультрадисперсные фторопластовые порошки
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток	Ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена
ООО ПКП «МИТО», г. Кирово-Чепецк	Широкий ассортимент изделий из фторопластов для использования в различных областях техники; облицовка поршней автомобильных подвесок с использованием композиций на основе «Tefzel 750» со слоистыми наполнителями; футеровка химических аппаратов свободными вкладышами из фторопластов
ООО «Технопласт», г. Якутск	Втулки, уплотнительные кольца из композиционных материалов на основе фторопласта

Таблица 3. Торговые марки и мировые производители волоконобразующих фторсодержащих полимерных материалов [19].

Торговая марка	Производитель	Состав	Виды волокон (нитей)
Teflon*	DuPont, США	Политетрафторэтилен	Комплексные нити из дисперсии политетрафторэтилена в вискозе Нити и пористые мембраны, полученные формованием из паст (дисперсий со смазкой) Фибриллированные пленочные нити, полученные строганием блочных заготовок
Полифен	ОАО «НИИ Химволокно с ЭЗ», Россия		
Gore-Tex	W.L. Gore & Associates, Германия		
Lenzing Teflon	Lenzing AG, Австрия	Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом	Мононити из расплава Мононити, комплексные нити и штапельное волокно высокой линейной плотности
Teflon-FEP	DuPont, США		
Toyoflon-FEP	Toyobo Ltd, Япония		
Фторин	ОАО «НИИ Химволокно с ЭЗ», Россия	Политрифторэтилен	Мононити из расплава
Tefcel-ETFE	Albany Int., США		
Halar-ECTFE			
Кунар		Политрифторхлорэтилен	Мононити из расплава
		Поливинилиденфторид	Мононити из расплава
Фторлон	ОАО «Химволокно», Россия, г. Серпухов	Сополимер тетрафторэтилена и винилфторида	Комплексные нити, полученные методом мокрого формования из растворов

* производство политетрафторэтиленовых волокон начато в 1953 г.

Таблица 4. Отечественные промышленные производители фторполимерной продукции.

Предприятие	Продукция
АО «Галополимер» (г. Пермь, г. Кирово-Чепецк)	Широкий ассортимент фторполимеров от сырья до изделий, фторопластовые суспензии, мономеры, хладоны, фторуглероды, полифторированные спирты-теломеры
ОАО «Пластполимер»	Фторопласты, полиолефины, полистирольные пластики
ФГУП «ВНИИ авиационных материалов ГНЦ РФ» («ВИАМ», г. Москва)	Разработка и опытное производство элементоорганических (фтор-, серу-, кремнийсодержащих) материалов, обладающих огне- и теплозащитными свойствами
Группа предприятий «ХимПромСоюз» и «ЭКСПО-Кр» (г. Москва)	Фторполимеры, изделия и заготовки из фторопластов
ЗАО «Фторопластовые технологии» (г. Санкт-Петербург)	Изделия из фторопласта
Завод по переработке пластмасс им. «Комсомольская правда» (г. Санкт-Петербург)	Изделия из фторопластов и реактопластов
ООО «Промарматура» (г. Кирово-Чепецк)	Высокоточные изделия из фторопластов и различных композитов для массового и эксклюзивного потребителя
ООО «Кедрон-Пермь» (г. Пермь)	Производит и поставляет точные изделия из фторопласта, полиамида, полиуретана и композиций
ЗАО «Поликс+» (г. Кирово-Чепецк)	Изделия из фторопластов
ООО ПКП «МИТО» (г. Кирово-Чепецк)	Широкий ассортимент изделий из фторопласта-4 для использования в различных областях техники
ОАО «Уральская химическая компания» («Уралхимпласт», г. Нижний Тагил)	Изделия из фторопласта
ООО «Константа-2» (г. Волгоград)	Кольца резиновые во фторопластовой оболочке для жестких условий эксплуатации, фторопластовые уплотнения

2. Библиометрический анализ публикаций по фторполимерам с использованием международных наукометрических реферативных баз

Получение новых материалов и создание передовых технологий производства невозможны без научных исследований, научно-производственного кооперирования и тщательного анализа статистики публикаций в области фторполимеров. В литературе уже предпринимались попытки библиографического и тематического анализа фторорганических соединений, фторполимеров [53].

Академиком РАН В. М. Бузником и канд. пед. наук И. В. Зибаревой был осуществлен анализ мирового массива научных публикаций по фторполимерам (период 1946–2010 гг.) [56], а также библиометрический и тематический анализ публикаций по химии фтора (период 1993–2014 гг.) [57] с привлечением базы данных «Chemical Abstracts Plus» (CAS, США) с доступом через систему «SciFinder». По состоянию на декабрь 2010 г. по термину «fluoropolymers» было найдено порядка 128 тыс. публикаций, причем наибольшее количество публикаций (2000–2009 гг.) приводится в журналах «Macromolecules» (581) и «Высокомолекулярные соединения» (129 работ, среди отечественных журналов). Число мировых и российских патентов за указанный период составило 48 909 и 437 соответственно.

Проблематике фторполимеров были посвящены отдельные выпуски журналов «Высокомолекулярные соединения» (2013. Серия А. Т. 55. №11) и «Российский химический журнал» (2008. Т. LI. № 3), а также тематические конференции «Химия фтора» и «Фторполимеры: исследования, проблемы производства, новые области применения». Отдельно следует отметить специализированные журналы «Fluorine notes» и «Journal of Fluorine Chemistry», посвященные теоретическим и прикладным вопросам химии фтора.

С использованием реферативных наукометрических баз «Scopus» (поиск по названию статьи, краткому описанию, ключевым словам) и «Web of Science» нами был проведен библиометрический анализ научных публикаций по фторполимерам (анализ по авторам и типу публикаций, странам, организациям, отраслям знаний). За периоды с 1964 г. по март 2020 г. (Scopus) и с 1975 г. по март 2020 г. (Web of Science) было обнаружено соответственно 4963 и 2203 документов, содержащих контролируемый термин «fluoropolymers» в качестве главного концепта. Как видно из Рисунка 1, наблюдается устойчивая динамика роста публикационной активности по фторполимерам.

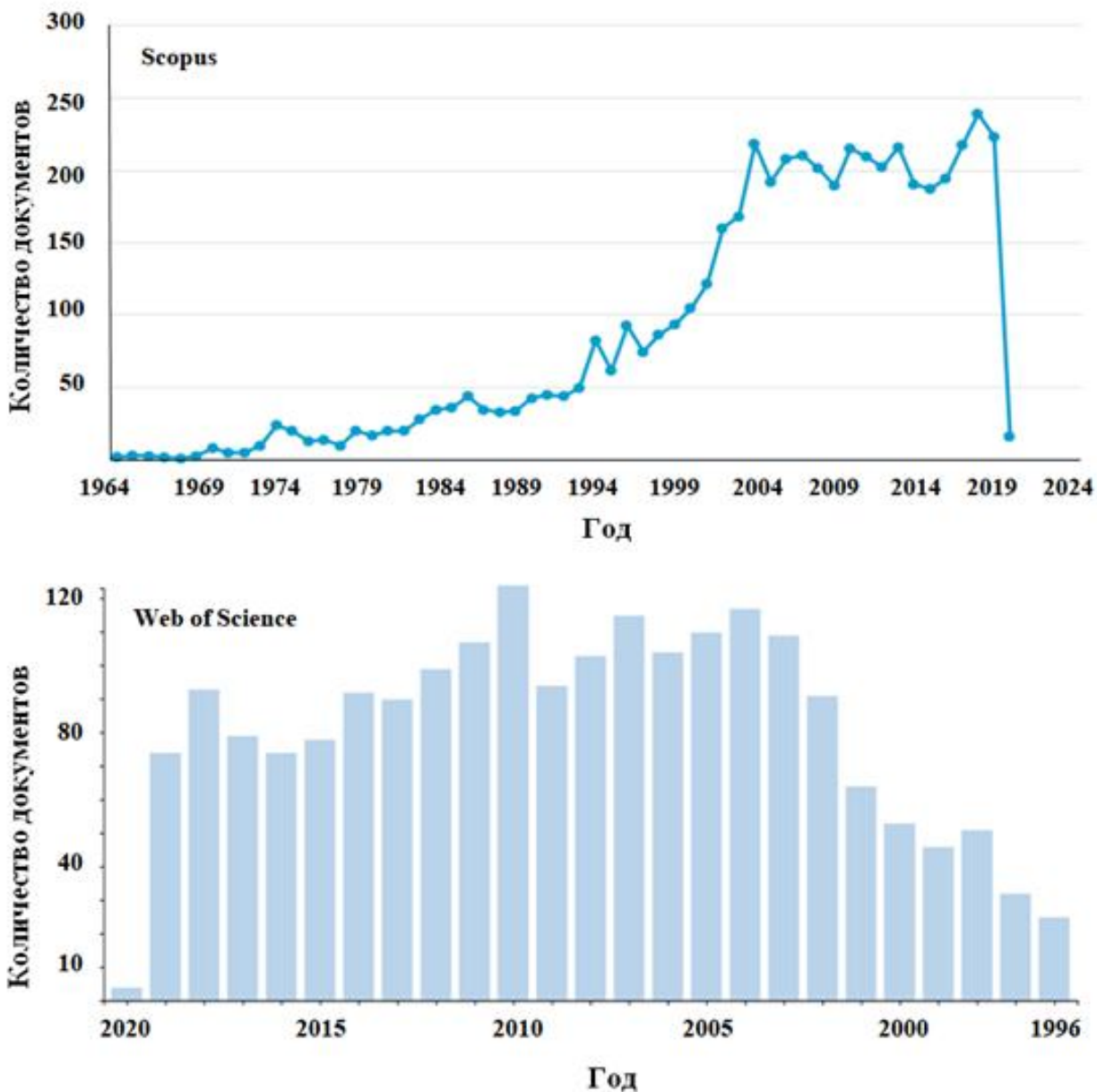


Рисунок 1. Динамика мировых публикаций в области фторполимеров

Распределение документов (Scopus) по типу включало статьи (74,6%), труды конференций (18,2%), обзоры (3,1%) главы из книг (1,6%), книги (0,4%) и т. д., что соответствовало следующим отраслям знаний: науки о материалах (28,1%), химия (20,7%), машиностроение (15,0%), физика и астрономия (12,4%), химическое машиностроение (9,1%), экологические науки (3,1%), биохимия, генетика и молекулярная биология (2,8%), остальное (8,7%). Так, к числу наиболее полных обобщающих работ по фторполимерам следует отнести источники [2–15].

Первую «десятку» авторов, имеющих максимальное количество публикаций, открывают Ameduri B., Itani T., Boutevin B., Smith D. W., Wooley K. L., DeSimone J. M., Kang

Е. Т., Neoh K. G., Yamashita T. и академик РАН Бузник В. М. Возглавляют список стран-лидеров по количеству публикаций по фторополимерам США (1489 документов), Китай (608), Япония (503), Германия, Франция, Великобритания, Российская Федерация (241), Канада, Италия и Южная Корея. Наиболее активными в области фторополимеров являются следующие организации: Du Pont (141 документ), Chinese Academy of Sciences (109), Российская академия наук (94), ENSCM Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Institut Charles Gerhardt Montpellier, CNRS Centre National de la Recherche Scientifique, Ministry of Education China, AGC Inc., Semiconductor Leading Edge Technologies, Inc., Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

По данным базы «Web of Science» наибольшее количество публикаций по фторополимерам имеют авторы Ameduri B. (95 записей), Boutevin B. (38), DeSimone J. M. (36), Itani T., Smith D. W., Wooley K. L., Yamashita T., Hill D. J. T., Zhang Z. C., Rinaldi P. L. и организации (поиск «профили организаций») Centre National de la Recherche Scientifique CNRS (122), Universite De Montpellier (94), Chinese Academy of Sciences (80), Du Pont (80) и Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (74).

Патентный анализ мировых публикаций по фторополимерной тематике представлен в Таблице 5. Так, патентными бюро-лидерами являются United States Patent and Trademark Office, Japan Patent Office, European Patent Office, World Intellectual Property Organization, United Kingdom Intellectual Property Office.

Лидерами по количеству публикаций, связанных с полифторированными спиртами, согласно данным «Web of Science» (найдено 55 записей), являются Волгоградский государственный технический университет, Российская академия наук, ИОХ им. Н. Д. Зелинского, НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Adam Mickiewicz University. Согласно данным базы «Scopus» («документы по организации») первые пять мест занимают Волгоградский государственный технический университет, Российская академия наук, ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН (СССР), Research Center for Eco-Environmental Sciences Chinese Academy of Sciences и Du Pont.

Таблица 5. Библиометрический анализ (Scopus) количества мировых публикаций по различным главным концептам

Поиск по термину	Результаты поиска документов	Патенты
«fluoropolymers»	4963	131971
«fluoropolymer composites»	73	666

«fluorinated polymer»	1503	41743
«fluorine-containing polymer»	14408	36543
«polyfluorinated alcohols»	66	117
«fluorinated alcohols»	565	12780
«fluorinated polyamide»	54	245
«fluorinated polyesters»	33	480
«fluorinated polyurethanes»	117	878
«fluorinated montmorillonite»	9	54

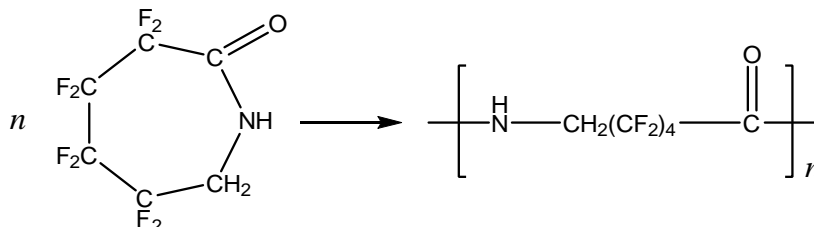
Таким образом, проведенный библиометрический анализ (прежде всего, по термину «fluoropolymers») показал, что в настоящее время исследования в области фторполимеров находятся на устойчивом подъеме, причем тройку лидеров возглавляют США, Китай и Япония. Российская Федерация занимает по публикационной активности в рейтинге стран 7 (Scopus) и 8 (Web of Science) место. За период 1998 г. – январь 2020 г. количество мировых публикаций по фторполимерам увеличилось в 2,7 раз. Возрастающее количество патентов по фторполимерной тематике отражает очевидную прикладную тенденцию исследований в этой области. Однако заметно отсутствие промышленных лидеров национальной экономики России на передовых позициях в общемировых рейтингах по публикациям и патентам, что, по-видимому, свидетельствует о недостаточной кооперации науки и производства.

3. Введение поли- и перфторированных соединений в макромолекулярные системы на стадии получения алифатических полиамидов, ароматических сложных полиэфиров и полиуретанов

Фторсодержащие гетероцепные полимеры могут быть синтезированы всеми способами, применяемыми для получения их нефторированных аналогов. Разработка новых методов введения атомов фтора в органические молекулы обусловило создание надежного фундамента развития фторполимеров и теснейшей кооперации синтетической фторорганической химии и химии фторсодержащих высокомолекулярных соединений [8, 39, 41, 58–62].

Первые сообщения о синтезе фторсодержащих полиамидов появились в 1951 г. (патент Ольвельта), сложных полиэфиров – в 1952 г., а полиуретанов – в 1958 г. По состоянию на 1971 г. в мире уже было организовано промышленное производство сложных фторполиэфиров. Способы получения и характеристика фторированных продуктов приведены в Таблицах 6-9 [23, 24, 28].

Атомы фтора оказывают существенное влияние на реакционную способность мономеров [61, 63]. Например, октафтор-ε-капролактама не полимеризуется в условиях, при которых его нефторированный аналог образует высокомолекулярный продукт:



Олиго- и полимеризация ε-капролактама (в условиях катализа уксусной кислотой, триэтиламино, N,N-диметилформамидом, диацетатом-ди-ε-капролактамамом меди, *n*-толуолсульфокислотой) в присутствии полифторированных спиртов приводит к уменьшению содержания низкомолекулярных соединений на 10 % и увеличение вязкости гранулята [64–68]. Полифторированные спирты реагируют с ε-капролактамом по схеме [65]:

Таблица 6. Некоторые пути получения фторсодержащих гетероцепных полимеров.

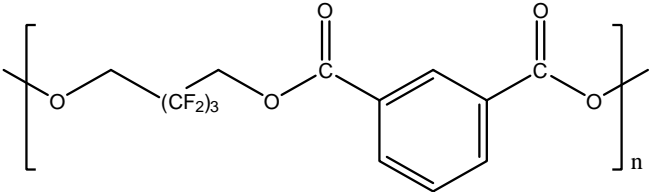
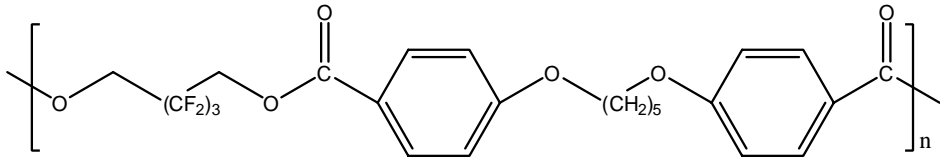
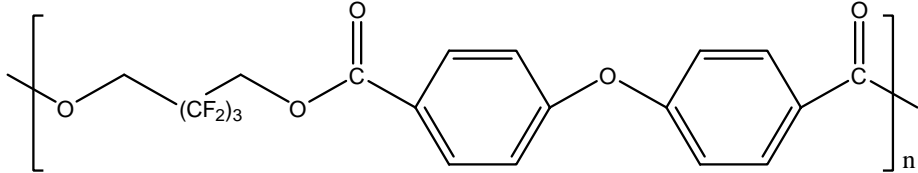
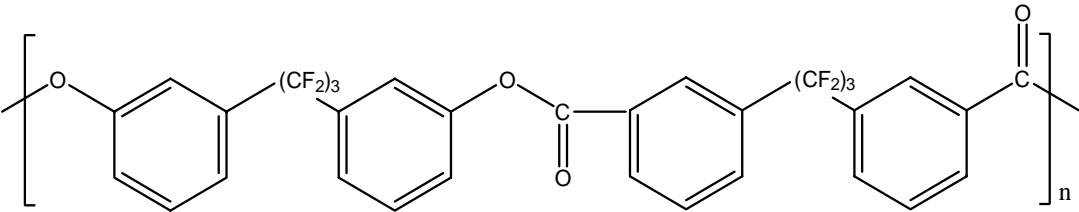
Фторполимер	Способ получения
Фторированные полиамиды	– реакция дикарбоновой кислоты и фторированного первичного диамина
	– реакция фторированной дикарбоновой кислоты и нефторированного первичного диамина
	– реакция нефторированной дикарбоновой кислоты и фторированного первичного диамина
	– полимеризация фторсодержащих лактамов
Фторированные сложные полиэфиры	– прямая этерификация диолов дикарбоновыми кислотами (катализатор ZnCl ₂)
	– трансэтерификация диолов диэтиловыми эфирами дикарбоновых кислот с использованием различных катализаторов
	– реакция диолов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот
Фторированные полиуретаны	– реакция фторированных диизоцианатов (полиизоцианатов) и нефторированных диолов
	– реакция нефторированных диизоцианатов (полиизоцианатов) и фторированных диолов
	– реакция фторированных диизоцианатов (полиизоцианатов) и фторированных диолов

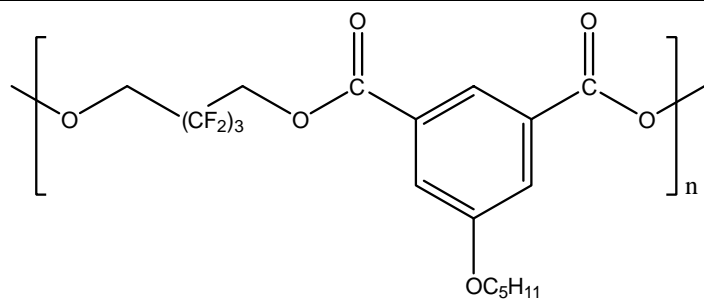
Таблица 7. Свойства некоторых алифатических фторсодержащих полиамидов (межфазная поликонденсация / равновесная поликонденсация).

Химическое строение элементарного звена	Температура плавления, °С	Приведенная вязкость 0,5% раствора полиамида в ДМФА или H ₂ SO ₄ (конц.)

$-\text{OC}(\text{CF}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	210–211 / 192–193	0,238 / 0,084
$-\text{OC}(\text{CF}_2)_4\text{CONHCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}-$	253 / 231–232	0,108 / 0,030
$-\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{CONHCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}-$	216–223 / 219–221	0,211 / 0,030
$-\text{OC}(\text{CF}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}-$	175–180 / –	0,205 / –

Таблица 8. Свойства некоторых ароматических фторсодержащих сложных полиэфиров (включая полиарилаты).

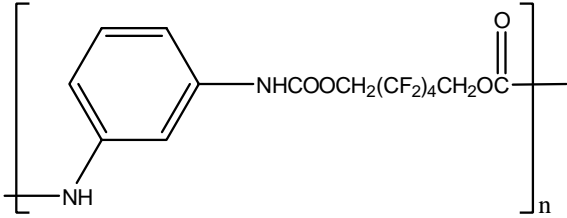
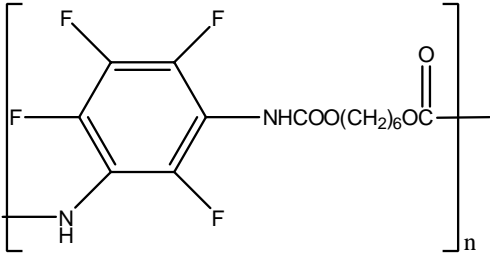
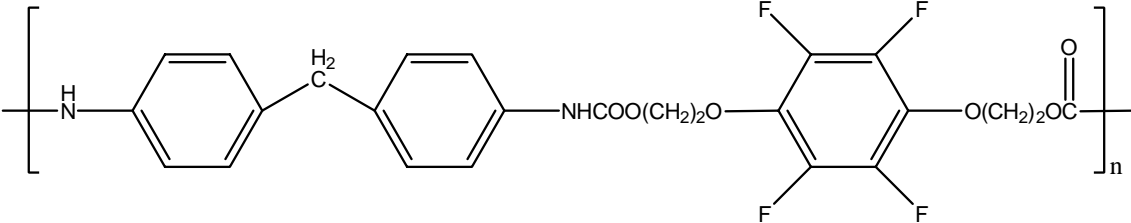
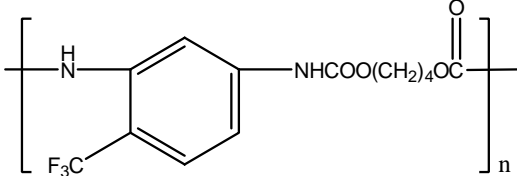
Химическое строение полимера	Особенности свойств*
 <p>The structure shows a repeating unit in brackets with subscript 'n'. It consists of an oxygen atom connected to a trimethylene chain (-CH₂-CF₂-CH₂-), which is further connected to an oxygen atom. This oxygen atom is part of an ester linkage to a pentafluorophenyl ring (a benzene ring with five fluorine atoms, represented as (CF₂)₃ at the para position). The other side of the ester linkage is connected to another oxygen atom, which is part of the next repeating unit.</p>	<p>Т. нач. разл. 480°C (в гелии). Т. стекл. 22°C</p>
 <p>The structure shows a repeating unit in brackets with subscript 'n'. It features a pentafluorophenyl group (represented as (CF₂)₃) connected via an ester linkage to a hexamethylene chain (-CH₂)₆-). This chain is further connected to a biphenyl core (two benzene rings linked by an oxygen atom at the para positions). The other side of the ester linkage is connected to another oxygen atom, which is part of the next repeating unit.</p>	<p>Т. нач. разл. 480°C (в гелии)</p>
 <p>The structure shows a repeating unit in brackets with subscript 'n'. It features a pentafluorophenyl group (represented as (CF₂)₃) connected via an ester linkage to a biphenyl core (two benzene rings linked by an oxygen atom at the para positions). The other side of the ester linkage is connected to another oxygen atom, which is part of the next repeating unit.</p>	<p>Термостоек (потеря массы составляет 10,6% при прогреве полимера при 315°C в течение 445 ч)</p>
 <p>The structure shows a repeating unit in brackets with subscript 'n'. It features two pentafluorophenyl groups (represented as (CF₂)₃) connected via ester linkages to a biphenyl core (two benzene rings linked by an oxygen atom at the para positions). The other side of the ester linkage is connected to another oxygen atom, which is part of the next repeating unit.</p>	<p>Полиэфир представляет собой жесткую смолу, которая становится эластомером выше температуры размягчения (т. стекл. 71°C)</p>

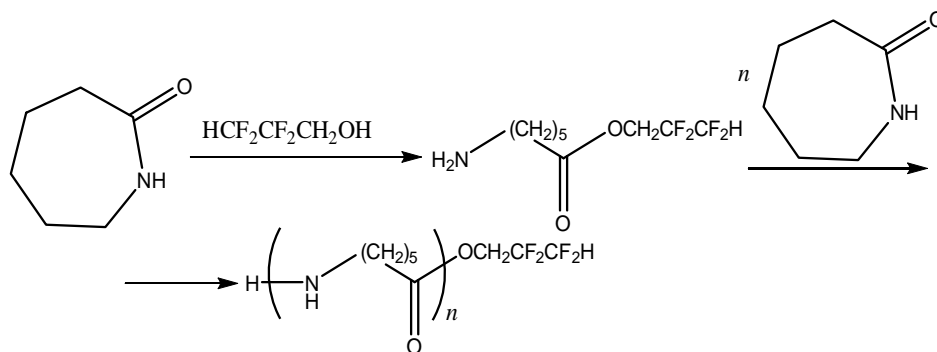


Т. нач. разл. 440°C (в гелии).
Т. стекл. - 30°C

*здесь и далее т. разм. – температура размягчения; т. нач. разл. – температура начала разложения; т. стекл. – температура стеклования.

Таблица 9. Свойства некоторых ароматических фторсодержащих полиуретанов.

Химическое строение полимера	Особенности свойств
	<p>Т. пл. 250–255°C. Потеря массы при 235°C в течение 3,5 ч 66,1%</p>
	<p>Т. пл. 130–140°C. Потеря массы при 235°C в течение 3,5 ч 7,4%</p>
	<p>Т. пл. 140°C. Потеря массы при 235°C в течение 3 ч 19,1%</p>
	<p>Т. пл. 178-180°C. Потеря массы при 250-260°C в течение 4 ч 59%</p>



Установлено влияние химического строения полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ на состав и выходы образующихся продуктов: реакция спирта $n = 1$ с ϵ -капролактамом обрывается на N -(1H,1H,3H-перфторпропил)-производном димера (выход 39,6%), а $n = 2$ образует высшие олигомеры (выход 73,5%). С дальнейшим увеличением степени теломеризации спирта реакция замедляется и выход олигомеров снижается до 13,7 % для $n = 3$ и 10,3 % для $n = 4$. Установлен ряд реакционной способности спиртов:

$$n = 1 > n = 2 \gg n = 3.$$

N,N -диметилформаид является более активным катализатором, чем триэтиламин, а диацетат-ди- ϵ -капролактама меди превосходит его по эффективности. Свойства поликапроамида, модифицированного полифторированными спиртами, представлены в Таблице 10 [69].

Таблица 10. Влияние $8,8 \cdot 10^{-4}$ % масс. 1H,1H,5H-перфторпентан-1-ола (вводился на стадии гидролитической полимеризации ϵ -капролактама) на физико-механические показатели и термостойкость поликапроамидного волокна.

Образец полиамида	Разрывная нагрузка, Н	Относительное удлинение, %	Остаточная прочность, %
Исходный	125	16,0	80,3
Фторсодержащий	134	15,3	85,7

В работе [70] продемонстрирована возможность получения алифатических полиамидов, содержащих фторированные группы, с более высокой термической стабильностью и гидрофобностью поверхности. Модифицированный полиамид синтезировали методом анионной полимеризации, используя в качестве фторированного сомомера перфторбутирил-замещенный α -амино- ϵ -капролактама, получаемый конденсацией α -амино- ϵ -капролактама и перфторбутирилхлорида (20°C, инертная атмосфера, триэтиламин, тетрагидрофуран). Инициатором и активатором полимеризации являлись ϵ -капролактама натрия и N -карбамоиллактама соответственно. Свойства полученных полимеров приведены в Таблице 11.

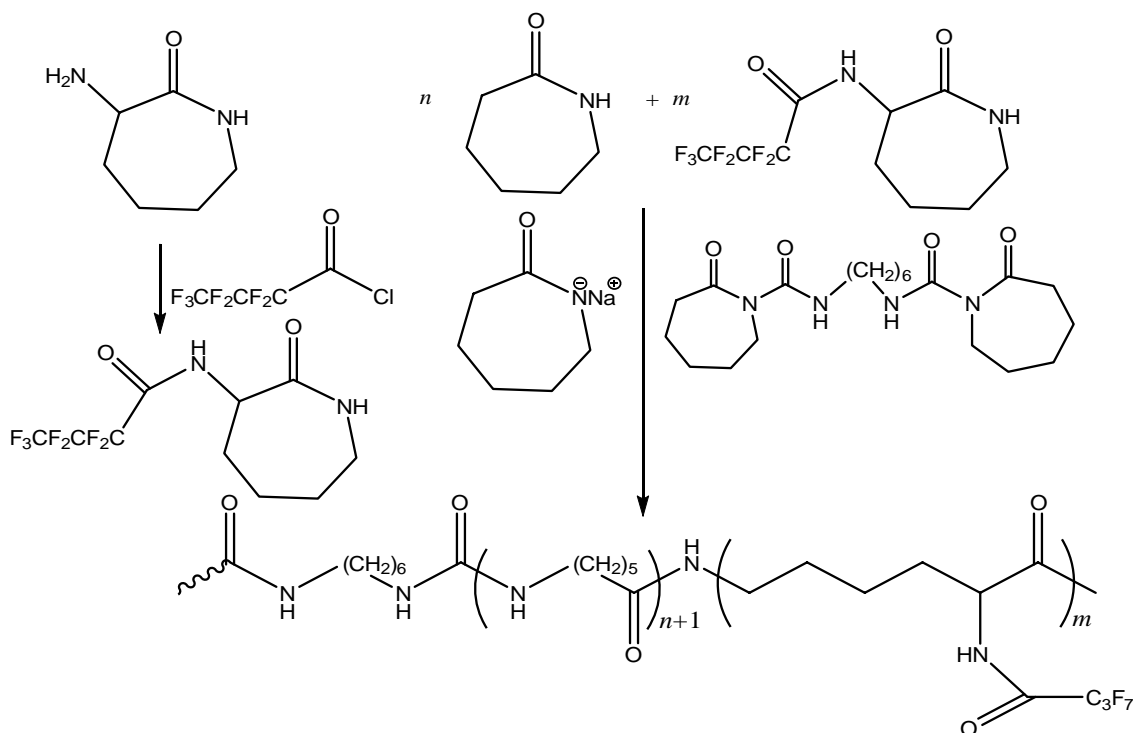
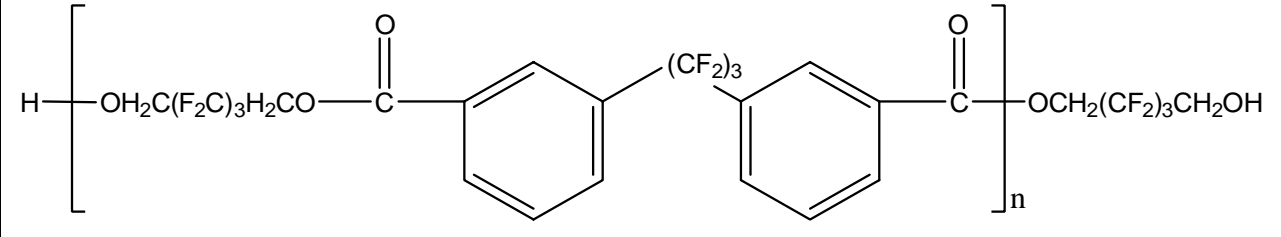
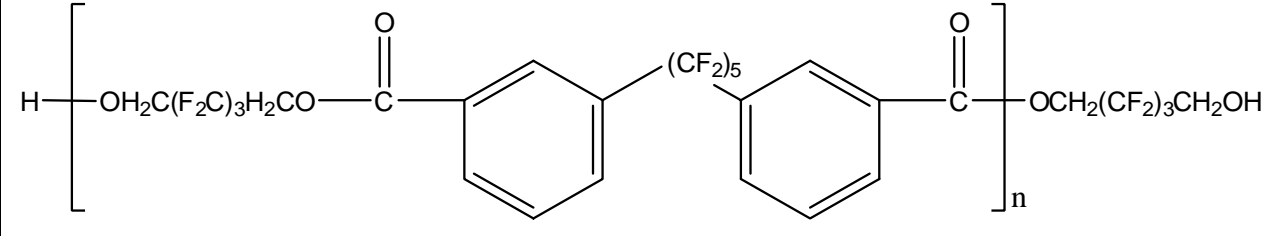
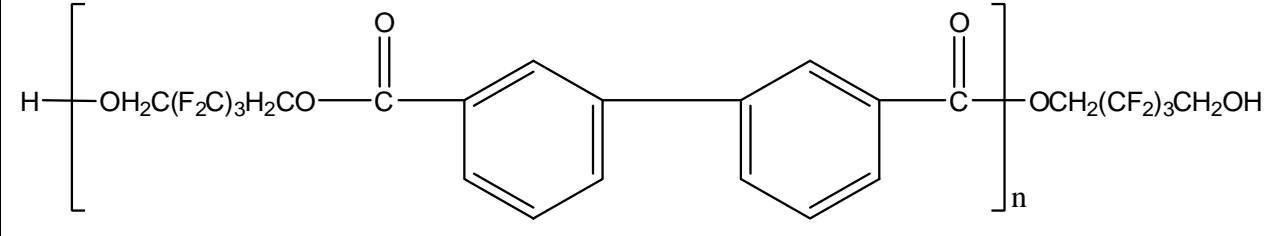
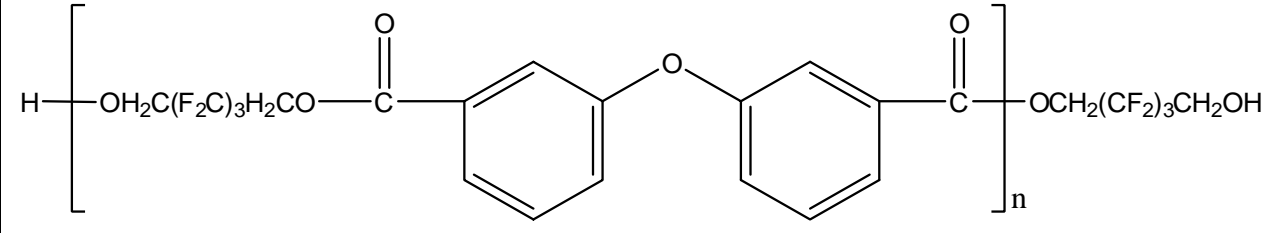


Таблица 11. Особенности свойств алифатических полиамидов.

Образец полиамида	Особенности свойств		
	Температура плавления, °С	Температура начала термической деструкции, °С	Поверхностная энергия, мН×см ⁻¹
Исходный	216	310	49,4
Фторсодержащий	198	390	44,1

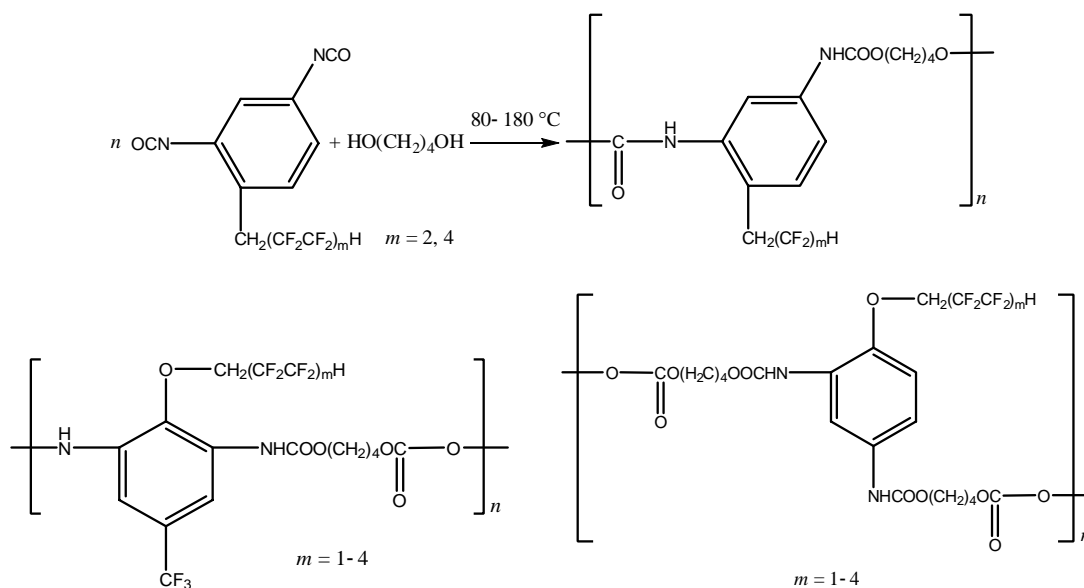
Применение полифторированных спиртов $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ ($n = 1-5$) для синтеза ароматических сложных эфиров $C_6H_{6-m}[C(=O)-O-CH_2(CF_2CF_2)_nH]_m$ ($m = 3-4$) способствует получению продукта, обладающего хорошей окислительной стабильностью при 205–316°С, низкой летучестью при 205 °С и высокими смазывающими свойствами [23]. Свойства сложных полиэфиров, синтезированных с использованием фторированного диола $HOCH_2-(CF_2)_3-CH_2OH$ и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот различного химического строения, приведены в Таблице 12 [23, 28].

Таблица 12. Особенности свойств ароматических сложных полиэфиров, содержащих *O*-полифторалкильные фрагменты.

Химическое строение полимера	Т. стекл., °С	Т. разм., °С	Т. пл., °С
 <p>Chemical structure of a polymer repeating unit: $\left[\text{H}-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CF}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH} \right]_n$</p>	16	≈ 20	147
 <p>Chemical structure of a polymer repeating unit: $\left[\text{H}-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CF}_2)_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH} \right]_n$</p>	16	≈ 20	125
 <p>Chemical structure of a polymer repeating unit: $\left[\text{H}-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH} \right]_n$</p>	45	≈ 50	145
 <p>Chemical structure of a polymer repeating unit: $\left[\text{H}-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH} \right]_n$</p>	20	≈ 28	115

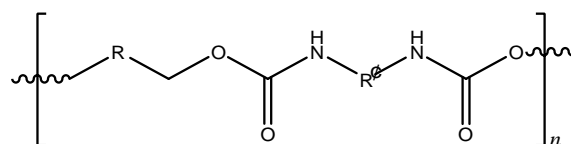
Одними из главных недостатков нефторированных полиуретанов является их низкая термическая и гидролитическая устойчивость. Группа $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ разрушается при температурах около 200°C , а полиуретаны на основе сложных полиэфиров гидролизуются при действии горячей воды, что совокупно ограничивает области практического использования этих материалов. При получении фторсодержащих полиуретанов необходимо принимать во внимание, что вводить в макромолекулярные цепи группы $-\text{CF}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ нецелесообразно, поскольку элиминирование HF происходит уже при умеренном нагревании и даже при действии влаги воздуха [24].

Синтез фторсодержащих ароматических полиуретанов, как правило, заключается во взаимодействии фторированного диола (например, $\text{HOCH}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2\text{OH}$) с изоцианатами [23, 24, 28]. При этом фтор может содержаться в диольных и (или) диизоцианатных составляющих. Ниже показаны фторполимеры, включающие 1Н,1Н,3Н-перфторпропильные, 1Н,1Н,5Н-перфторпентильные, 1Н,1Н,7Н-перфторгептильные и 1Н,1Н,9Н-перфторнонильные фрагменты:

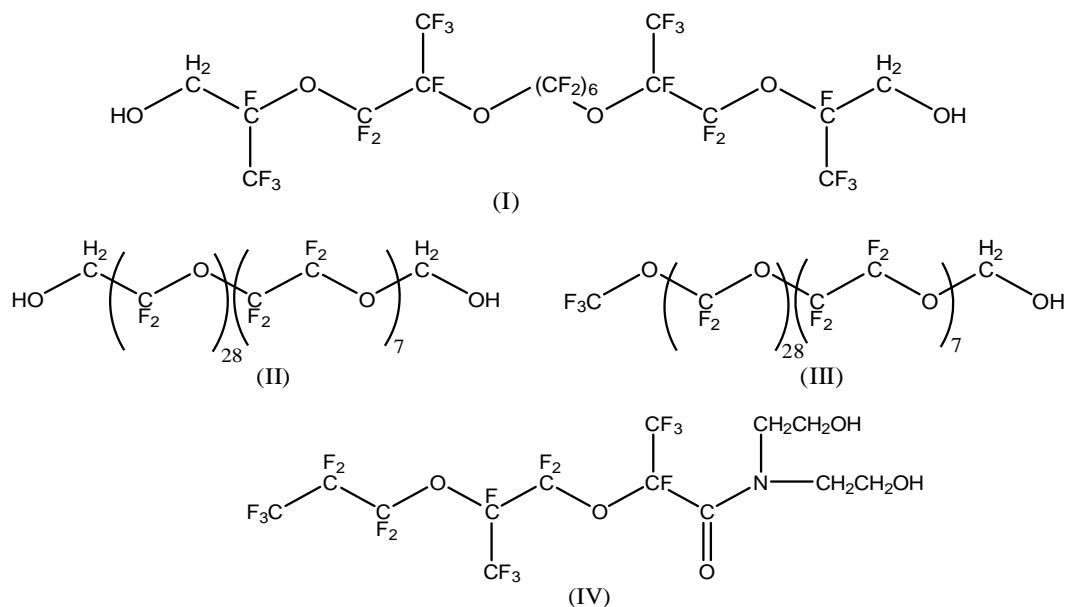


Важно отметить, что введение фторированных групп в полиуретаны сообщает им не только хорошую морозостойкость [24], но и способствует изменению свойств поверхности ароматических полиуретанов, модифицированных тетрафторпропанолом [71]. Механические и адгезионные свойства полиуретанов, содержащих полифторированные диолы, подробно обсуждаются в работах [72–74].

Сотрудниками ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН описаны синтезы фторсодержащих полиуретанов [75]:

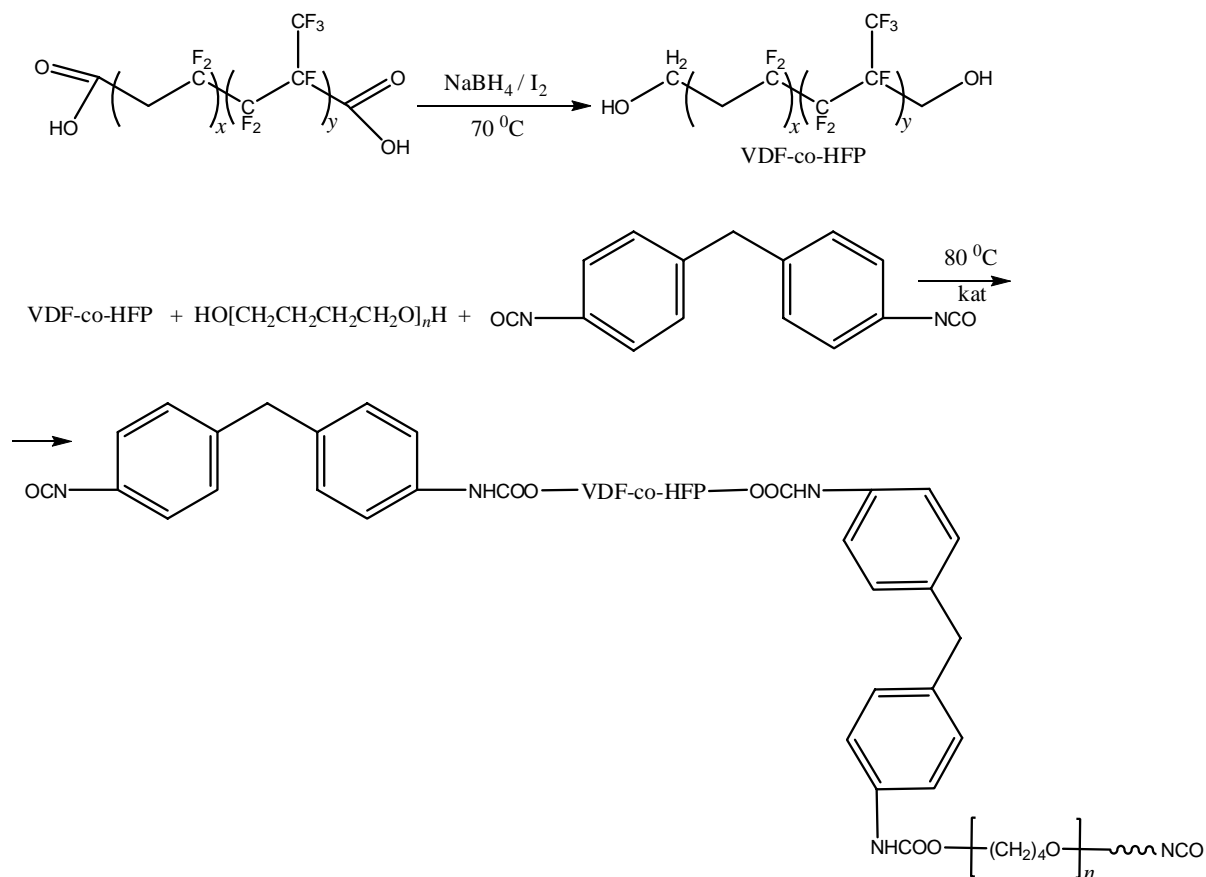


способных эксплуатироваться в экстремальных условиях, с участием различных по химическому строению фторированных гидроксилсодержащих соединений:



Структура полученных продуктов была исследована методами ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии. Свойства полученных фторполимеров представлены в Таблице 13.

Фторированные полиуретаны, полученные (катализ ди-*n*-бутилдилауратом олова) на основе полифторированных спиртов строения [76]:



имели температуру начала интенсивного термического разложения 304°C и предел прочности при растяжении 24,3 МПа. Сравнительная агрессивностойкость синтезированных фторированных полиуретанов приведена в Таблице 14.

В работах [77–79] показана перспективность применения фторированных блокированных изоцианатов для получения фторполимерных пленок с низкой поверхностной энергией (до 10 мН/м). При этом фторсодержащие блокированные изоцианаты имели следующее химическое строение:

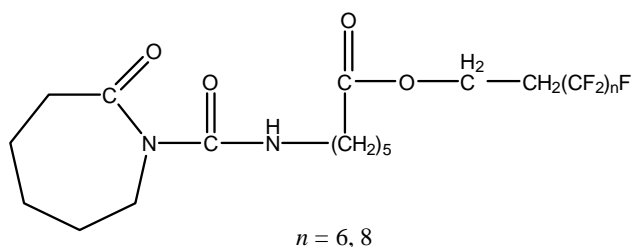


Таблица 13. Условия синтезов и характеристика образующихся фторированных ароматических полиуретанов.

Химическое	Условия реакции	Характеристика продукта
------------	-----------------	-------------------------

строение модификатора		
<i>Полиуретаны на основе 2,4-толулендиизоцианата</i>		
(I)	60–150°C, 17 ч, азот, ДМФА	Твердый эластичный светло-коричневый, краевой угол смачивания 101°, $[\eta] = 0,006$ дл/г (ДМФА)
	190°C, 17 ч, азот, в расплаве	Твердый эластичный светло-коричневый, краевой угол смачивания 101°, $[\eta] = 0,01$ дл/г (ДМФА), $T_{5\%} = 261$ °C
<i>Полиуретаны на основе 4,4'-дифенилметанадиизоцианата</i>		
(I)	190°C, 15 ч, азот, в расплаве	Твердый желтовато-коричневый цвет, краевой угол смачивания 110°, $T_{5\%} = 323$ °C
(II) + (III)	190°C, 9 ч, азот, в расплаве	Бесцветный прозрачный, краевой угол смачивания 113°, $[\eta] = 0,13$ дл/г (C_6F_6), $T_{5\%} = 247$ °C, т. стекл. минус 143,6°C
(IV)	Комнатная температура, перемешивание, азот, ДМФА	Хрупкая желтоватая масса, краевой угол смачивания 111°, $T_{5\%} = 247$ °C

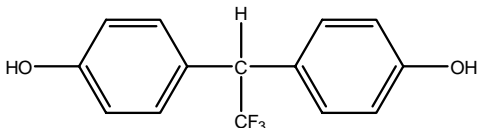
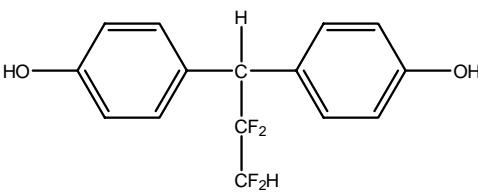
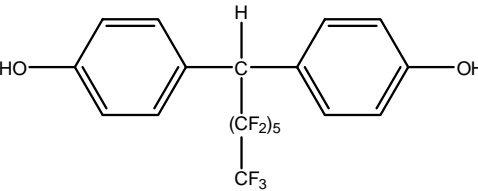
Таблица 14. Изменение веса фторированного полиуретана (в зависимости от концентрации введенного на стадии получения форполимера модификатора) в различных средах.

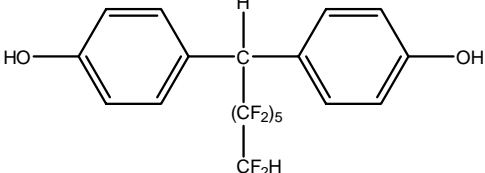
Показатель	Содержание полифторированного спирта, % масс.				
	0	6	12	18	24
Изменение веса, %, вода, 90°C, 48 ч	2,42	2,19	1,94	1,91	1,88
Изменение веса, %, вода, 25°C, 22 дня	2,50	2,13	1,95	1,81	1,79
Изменение веса, %, реактивное авиационное масло, 25°C, 22 дня	1,59	1,32	1,20	1,03	0,76
Изменение веса, %, реактивное авиационное масло, 90°C, 48 ч	1,69	1,51	1,40	1,32	1,02

Содержание фтора в пленках, полученных на основе жидкого олигоэфира с гидроксильными группами, блокированного полиизоцианата и фторсодержащего блокированного изоцианата, составляло 4% масс.

Введение фторированных производных дифенилолметана на стадии получения полидиенуретановых эластомеров способствует получению полимерных материалов с повышенной твердостью, прочностью при разрыве и износостойкостью (Таблица 15) [80].

Таблица 15. Температуры плавления фторированных производных дифенилолметана.

Структура	Условное обозначение	Температура плавления, °C
	ФДФМ-1	124
	ФДФМ-2	158–159
	ФДФМ-3	132,5–133,5

	ФДФМ-4	122–123
---	--------	---------

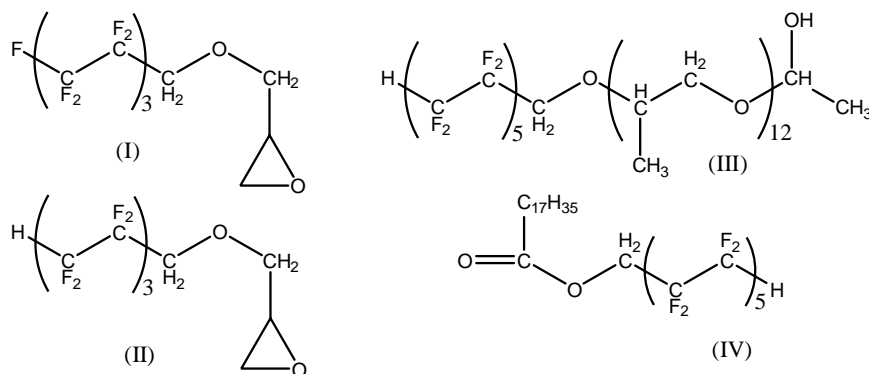
Анализ значений молярной массы M_c отрезка цепи, заключенного между узлами, показывает, что при изоцианатном отверждении олигоизопренов в присутствии ФДФМ достигается достаточно высокая степень поперечного сшивания (Таблица 16).

Фторированные полиуретаны характеризуются смещением температуры начала деструкции на 15–100°C в область больших температур (по сравнению с исходным полимером). В зависимости от структуры фторсодержащего модификатора 50% потеря массы образцов фиксируется на 70–85°C позже. Наилучший эффект характерен для полиуретанов, модифицированных ФДФМ-4.

Таблица 16. Параметры пространственной сетки полиуретанов на основе олигодиендиола ПДИ-1К (равновесно набухшие в толуоле полимерные образцы).

Модификатор	Доля экстрагированной фазы	Равновесная степень набухания	Объемная фракция олигомера в набухшем образце	M_c , г/моль
ФДФМ-1	0,048	6,297	0,137	2225
ФДФМ-2	0,071	8,214	0,109	3332
ФДФМ-3	0,033	5,783	0,147	1959
ФДФМ-4	0,029	4,664	0,177	1430

Отверждение полиуретановых эластомеров в присутствии 0,3 масс. ч. (на 100 масс. ч. каучука ПДИ-1К) фторсодержащих поверхностно-активных веществ (I – продукт взаимодействия эпихлоргидрина с 1Н,1Н-дигидроперфторгептан-1-олом, II – продукт взаимодействия эпихлоргидрина с 1Н,1Н,7Н-тригидроперфторгептан-1-олом, III – олигомерный продукт взаимодействия оксида пропилена с 1Н,1Н,11Н-тригидроперфторундекан-1-олом, IV – продукт реакции этерификации стеариновой кислоты и 1Н,1Н,11Н-тригидроперфторундекан-1-ола):



обеспечивало возрастание седиментационной устойчивости наполненных (мел, маршалит, диатомит, древесная мука) олигомерных композиций, снижению микродефектности структуры отвержденного материала и гидрофобизации поверхности полиуретана (краевой угол смачивания изменялся с 61° до 105°) [81].

Модифицирование эластичных полиуретанов продуктами взаимодействия глицидола и 1Н,1Н,7Н-тригидроперфторгептан-1-ола (структуры I и II) обеспечивает повышение прочностных характеристик, термической и гидролитической устойчивости, обусловленное возрастанием плотности сшивания (Таблица 17) [82].

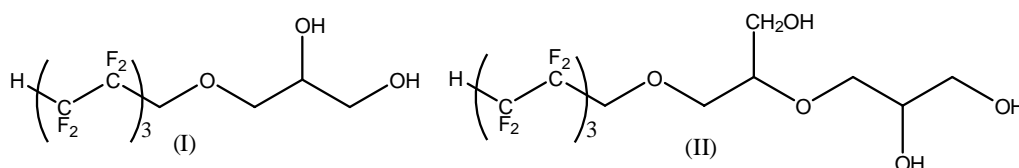
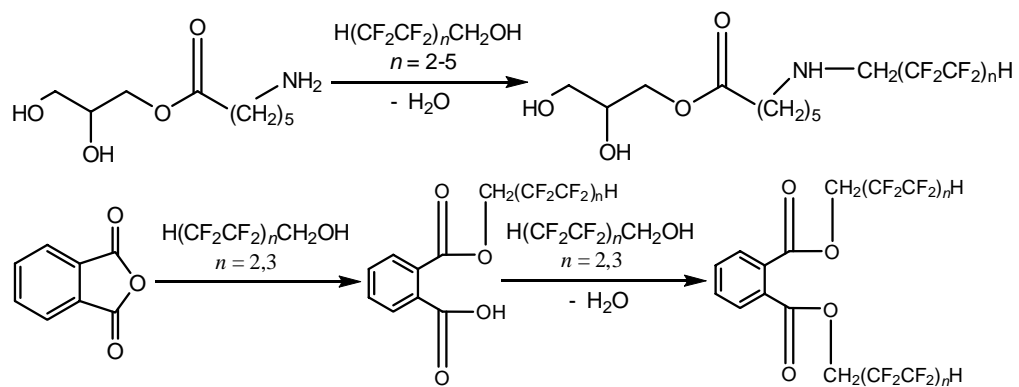


Таблица 17. Свойства наполненных слоистым силикатом (тальк) полиуретанов*.

Модификатор	Условная прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность при раздире, кН/м	Твердость по Шор А, усл. ед.
–	1,4	110	2,0	58
(I)**	1,8	100	3,5	61
(II)***	2,1	100	3,1	62

Содержание: * наполнителя 30 масс. ч.; ** (I) 0,7 масс. ч.; ** (II) 1,2 масс. ч.

Полифункциональные продукты N-полифторалкилирования моно-ε-аминокапроата глицерина, моно- и диполифторалкиловые эфиры фталевой кислоты также как и описанные выше эфиры глицидола и полифторированного спирта способствуют гидрофобизации полидиенуретановых и политиоуретановых эластомеров, приводя к повышению упруго-прочностных характеристик получаемых материалов [83–87].



4. Введение поли- и перфторированных соединений в макромолекулярные системы на стадии переработки алифатических полиамидов, ароматических сложных полиэфиров и полиуретанов. Поверхностная модификация полимерных материалов поли- и перфторированными соединениями

Модификация гетероцепных полимеров на стадии их переработки (включая поверхностную обработку) введением поли- и перфторированных соединений используется для придания антиадгезионных (масло-, водо-, грязеотталкивающих) свойств материалам и повышения их триботехнических характеристик. Для этих целей могут быть использованы различные по химическому строению полимерные, олигомерные и индивидуальные соединения – политетрафторэтилен, теломеры тетрафторэтилена, фторированные спирты и карбоновые кислоты, фторалкилакрилаты, фторированные алканы и простые эфиры и т. д. [88–117].

Для поверхностной обработки готовых полимерных изделий (нити, пленки, монолитные образцы) могут быть применены методы прямого газофазного фторирования, четырех- и пятифтористой серы, фтористых соединений азота ($\text{NF}_4^+\text{BF}_4^-$, $\text{NF}_4^+\text{AsF}_6^-$) и фосфора ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PF}\cdot 2\text{HF}$), фторидов галогенов (ClF_3 , ClF , BrF_3 , IF_5), фторидов металлов и неметаллов (SbF_3 , SbF_3Cl_2 , SeF_4), фторидов ксенона (XeF_2 , $\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$, $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), NF -реагенты (фторированные амины, N -фторпиридины, N -фторсульфонимиды, диалкиламиносульфотрифторидов DAST, MethylDAST, Morpho-DAST и Deoxo-Fluor), фторирующие системы ($\text{SF}_4 + \text{BF}_3$, $\text{SF}_4 + \text{TiF}_4$, $\text{HF} + \text{SF}_4$), OF -реагенты ($\text{CF}_2(\text{OF})_2$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OF}$), комплексные тетрафторкобальтаты, плазменной обработки и радиационного облучения в присутствии фторированных соединений [2–16, 59, 89–92]. Широкое применение в качестве аппретирующих агентов нашли фторированные поверхностно-активные вещества (эпиламы «Полизам», «Films»).

Полученные фторсодержащие полимеры и композиционные материалы находят применение в качестве:

а) фильтров для агрессивных жидкостей, сеток и других тканых структур для фильтрации агрессивных жидких и газовых сред, фильтров-брызгоотбойников для улавливания брызг кислот, окислителей при производстве серной и фосфорной кислот, удобрений;

б) армированных мембран при диафрагменном электролизе хлорида натрия в производстве гидроксида натрия и хлора;

в) средств защиты, специальной одежды, материалов и изделий пониженной горючести для эксплуатации в средах с высоким содержанием кислорода и для защиты от расплавленных металлов;

г) биологически стойких и биоинертных изделий медицинского назначения (протезы внутренних органов, шовные материалы, устройства для фильтрации биологических сред);

д) термостойких негорючих электроизоляционных материалов в кабелях и различных электро- и радиотехнических устройствах;

е) высоконагруженных антифрикционных материалов и узлов трения;

ж) стойких уплотнений и сальниковых набивок, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях.

Модификация полимерных тканей, пленок, покрытий (на стадии переработки, поверхностная модификация) низко- и высокомолекулярным политетрафторэтиленом («Форум», «Черфлон», «Nuva ТТН») способствует получению ультра- (краевой угол смачивания более 120°) и супергидрофобных (краевой угол смачивания свыше 150°) материалов [1, 90, 91, 109–111].

В работах [109–111] проведены исследования структуры и свойств покрытий, сформированных на поверхности полиэтилентерефталатных материалов из растворов ультрадисперсного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода и теломеров тетрафторэтилена в ацетоне. Показано, что на поверхности волокон образуется пленка политетрафторэтилена, которая снижает поверхностную энергию полиэфирного материала, обеспечивая его ультрагидрофобность, высокую воздухо- и паропроницаемость, малое водопоглощение и устойчивость к стиркам (Таблицы 18–21) [90, 91, 109].

Таблица 18. Рентгенодифракционный анализ модифицированной ПЭТФ ткани.

Условия обработки ткани	Интенсивность дифракции $I_{\text{обр}}^n(2\theta)$, имп/с	
	$2\theta = 13^\circ$	$2\theta = 25,5^\circ$
Без обработки	536,1	2390,4
Обработка в сверхкритическом CO_2 при давлении 20 МПа, температуре 90°C в течение 120 мин	546,5	2378,3
Обработка раствором препарата «Форум» в сверхкритическом CO_2 при давлении 20 МПа, температуре 90°C в течение 120 мин	522,4	2340,5
Коэффициент вариации, %	2,0	

Таблица 19. Показатели гидрофобности ПЭТФ ткани, обработанной раствором препарата «Форум» в сверхкритическом CO₂ при различных давлении и температуре.

Условия обработки		Содержание препарата на поверхности, г/м ³	Краевой угол смачивания, °		Продолжительность впитывания капли воды, мин	
Давление, МПа	Температура, °С		До истирания	После истирания	До истирания	После истирания
20	90	0,752	137	133	Более 50	Более 50
40	70	0,498	139	132	Более 50	Более 50
50	70	0,925	138	136	Более 50	Более 50
50	90	0,856	135	127	Более 50	Более 50

Таблица 20. Сравнительная устойчивость эффекта гидрофобности к эксплуатационным воздействиям.

Препарат	Краевой угол смачивания, °			
	Исходная полиэфирная ткань	После истирания	После стирок	После химчисток
Черфлон	130±3	135±3	134±3	130±3
Nuva ТТН	132±4	117±4	108±5	126±5

Таблица 21. Характеристика гидрофобности полиэфирной пленки, трехкратно обработанной раствором теломеров тетрафторэтилена.

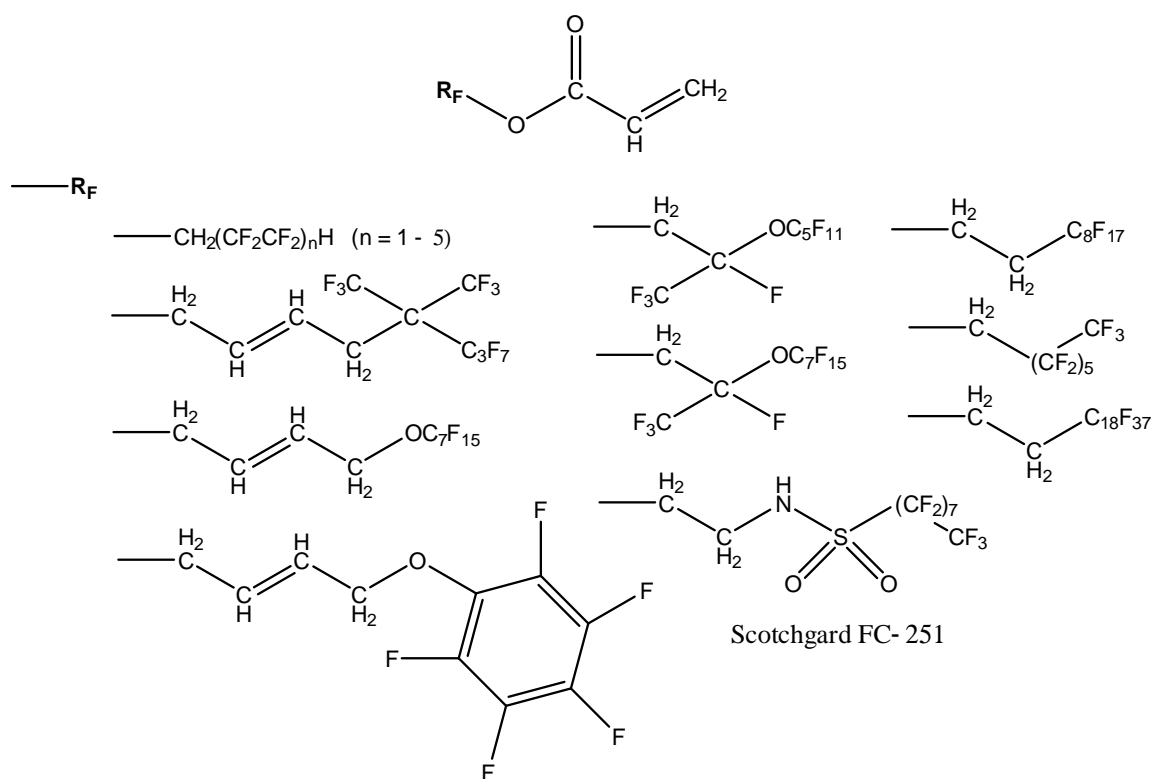
Вид обработки	Краевой угол смачивания, °
Необработанная	72±3
Теломер, термофиксация	92±3
Теломер, термофиксация, истирание	88±2

В работах [112–114] отмечается практическая полезность фторалкилакрилатов как гидрофобизаторов волокнообразующих полимеров для целенаправленного получения текстильных материалов с антиадгезионными свойствами. В отечественной практике инициатором научного направления, связанного с изучением химического присоединения фторорганических соединений к химическим волокнам, был З. А. Роговин [44].

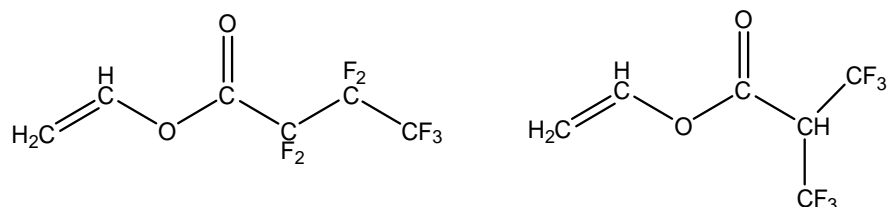
Привитые фторполимеры, благодаря способности образовывать на поверхности полимера равномерный полимерный слой, оказались эффективными модификаторами полиэфирных пленок, нитей и волокон. При получении фторсодержащих привитых полимеров основным фактором, определяющим уровень свойств (антиадгезионных, диэлектрических, защитных), является химическое строение фторалкильного радикала.

В работе [113] установлено, что антиадгезионные свойства начинают проявляться при наличии в радикале не менее четырех перфторированных углеродных атомов с F₃C-группой на конце цепи и существенно повышаются при ее удлинении. Оптимальное количество привитого полимера составляет не менее 2 % (возрастание масло- и водоотталкивающих свойств при сохранении прочностных характеристик). Процесс привитой полимеризации фторсодержащих непредельных мономеров к ПЭТФ может быть организован по периодической, полунепрерывной и непрерывной схемам.

В настоящее время в российской и мировой промышленности выпускаются фторированные алкилакрилаты различного химического строения [88, 89, 112–114]:



Для осуществления прививки могут быть применены фтормономеры с непредельным заместителем в сложноэфирном фрагменте [44]:



Характерной особенностью сложных эфиров фторированных карбоновых кислот, затрудняющей возможность их практического применения, является способность легко гидролизываться вследствие высокой электрофильности карбонильного углерода, возникающей за счет электроноакцепторного влияния атомов фтора. При этом важно, что

привитые полимеры с нормальным строением фторалкильной цепочки характеризуются более высоким уровнем антиадгезионных свойств, чем с разветвленным строением.

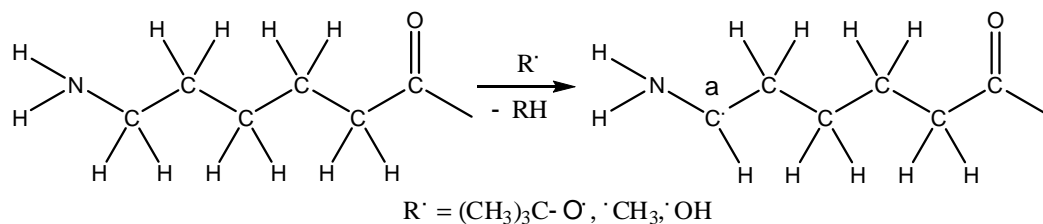
Модифицирование поверхности полиэфирных и полиамидных волокон прививкой фтормономеров осуществляется с использованием традиционных окислительно-восстановительных систем: $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ или $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$. Для повышения степени превращения фторированного мономера в привитой полимер могут быть успешно использованы обратимые окислительно-восстановительные системы (например, $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ – аскорбиновая кислота (или гидразин)).

Известно применение радиационной прививочной полимеризации для синтеза и модификации трековых (для ядерных фильтров) и газоразделительных полиэфирных мембран. Для получения привитых сополимеров ПЭТФ может быть использован метод полимеризации в блоке при 80°C в присутствии пероксида бензоила. При этом выход привитого фторполимера составляет 96–98% [112].

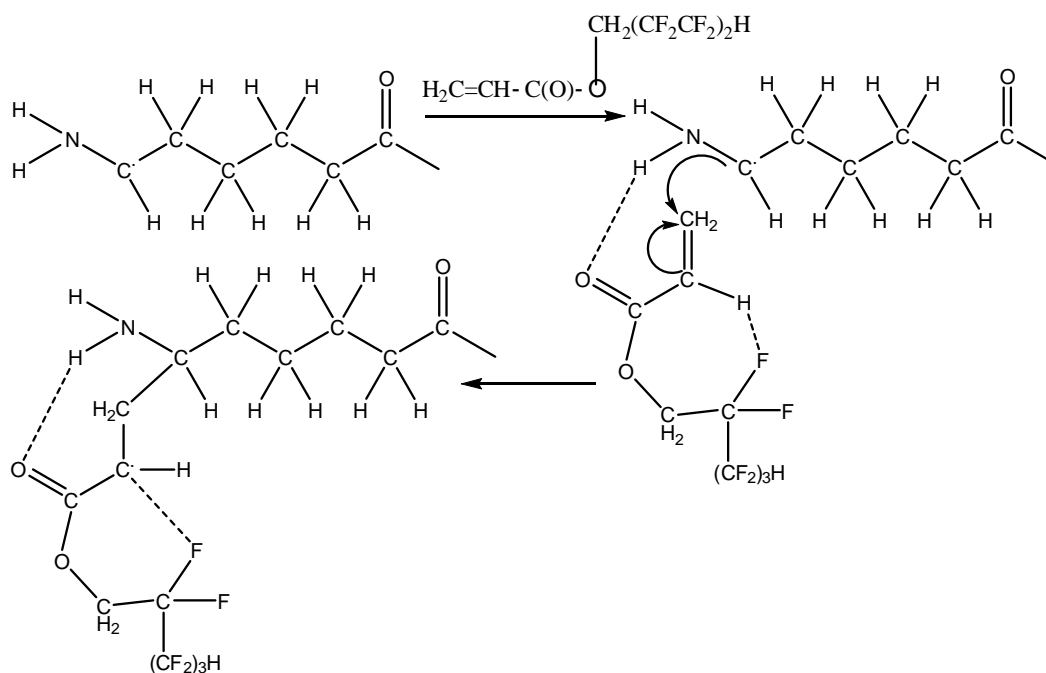
Одним из направлений химии фторполимеров является синтез flip-flop олеофобно-гидрофильных фторсодержащих сополимеров ПЭТФ. Такие привитые системы способны к переориентации на поверхности нитей ПЭТФ при переходе из воздушной в водную среду (при стирке). Применение фторсодержащих мономеров, содержащих оксирановый цикл, позволяет проводить полимераналогичные превращения в привитых макромолекулярных цепях, позволяя придать ряд ценных свойств полиэфирным материалам. О применении фторсодержащих поверхностно-активных веществ в качестве модификаторов полимерных волокон подробно описано в источнике [94].

Модифицирование поликапроамида поли- и перфторированными соединениями систематизировано в работе [115]. Введение 1 % фторалкилакрилатов в полиамид позволяет получать прессованием полимерные пленки с водоотталкивающими свойствами, а в условиях плазменной обработки акрилаты прививаются к поликапроамиду, повышая его огнестойкость.

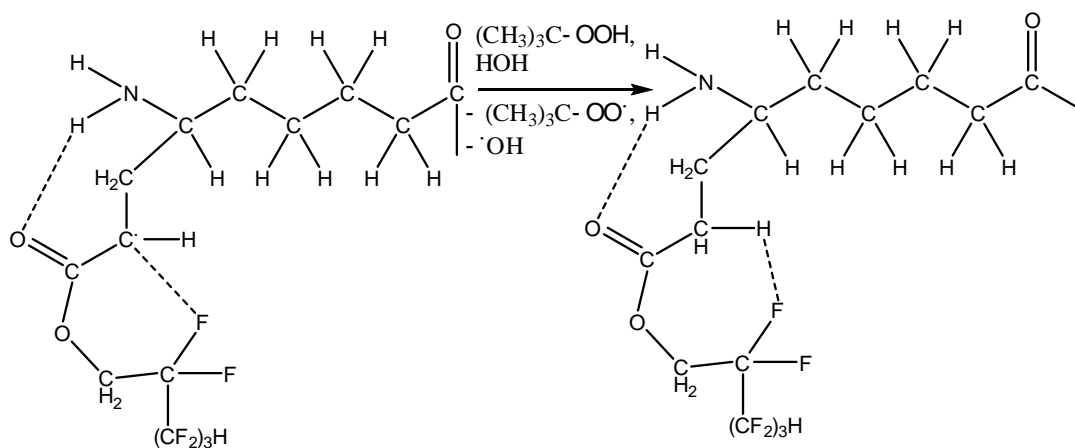
Радикальная прививка 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентилакрилата к поликапроамидной нити в присутствии *трет*-бутилгидропероксида способствует получению фторполимера с содержанием фтора 0,87–1,33% [115–117]. Установлено, что отрыв атома водорода от фрагмента $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-$ идет в α -положение к NH-группе:



Образующийся макрорадикал реагирует далее с 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентилакрилатом, чему способствует электрофильный характер концевой СН₂-группы:



В стабилизации структуры радикалов участвуют сложноэфирная группа, а также концевая NH-группа, ассоциированная со сложноэфирной группой, что в конечном итоге приводит к сополимеру:



Особенностью прививки 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентилакрилата к

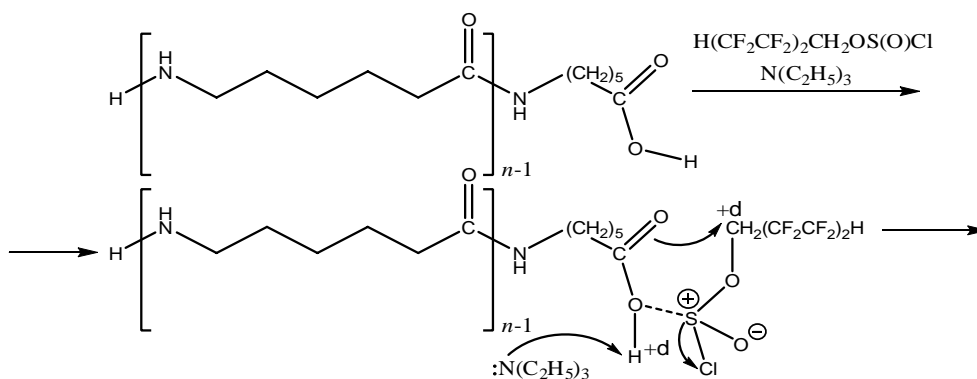
поликапроамидному волокну является то, что в условиях прививки не наблюдается образование значительного количества гомополимера, а полученный сополимер характеризуется повышенными физико-механическими свойствами за счет возможного возрастания степени молекулярной ориентации в аморфной фазе полимера, вызванной образованием циклических ассоциатов (Таблица 22) [117].

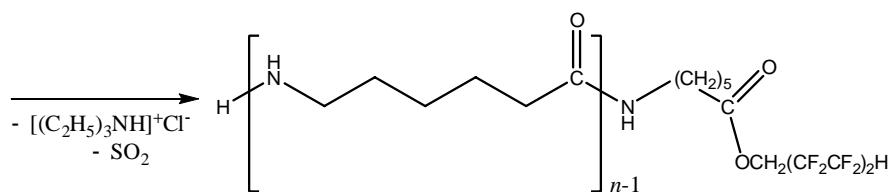
Таблица 22. Изменение физико-механических свойств исходной поликапроамидной нити и нити, обработанной полифторированным акрилатом.

Время прививки, ч	Разрывная нагрузка, Н	Относительное удлинение при разрыве, %
0	9,1	14,4
1	9,4	16,5
2	9,3	15,6
3	9,3	14,0
4	9,7	21,8

Полифторалкилирование олиго- и поликапроамидов полифторированными спиртами и хлорсульфитами на их основе $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ описано в работах [67, 115]. Применение полифторалкилхлорсульфитов позволяет вводить поли- и перфторированные фрагменты в макромолекулярные системы, содержащие гидроксильные и карбоксильные группы [118–127].

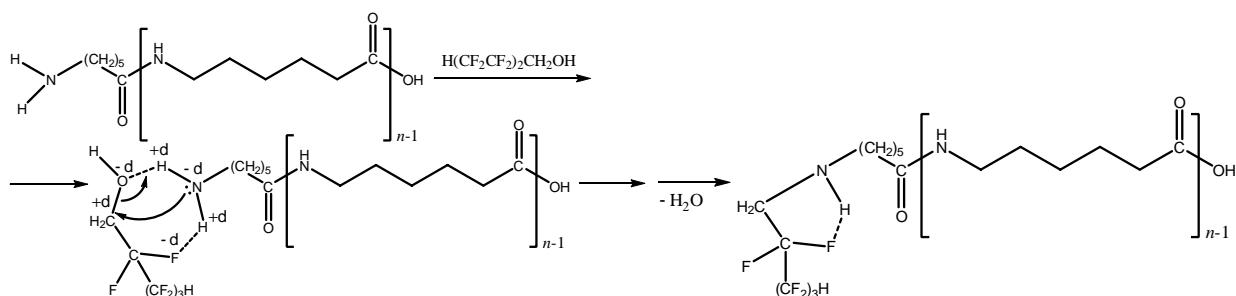
Реакцию 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентилхлорсульфита (продукт взаимодействия полифторированного спирта и тионилхлорида в присутствии амидов кислот [128–131]) с олигомерами ϵ -аминокапроновой кислоты ($n = 60\text{--}80$) в присутствии триэтиламина проводили в течение 2 ч при $60\text{--}65^\circ\text{C}$ с образованием преимущественно продукта *O*-полифторалкилирования (т. пл. $225\text{--}235^\circ\text{C}$, содержание фтора 1,09–1,56% выход 75,6%):



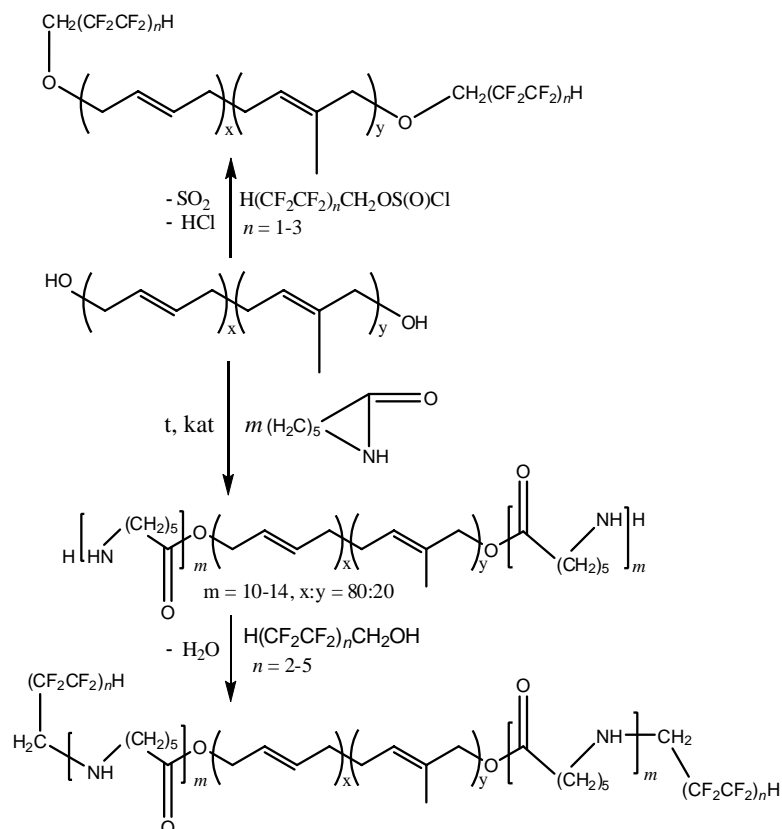


В смеси был обнаружен также не растворимый в кипящей воде продукт *N,O*-полифторалкилирования с выходом 15,6% (т. пл. 220–228°C, содержание фтора 3,09%).

Механизм *N*- и *O*-полифторалкилирования олигокапроамидов полифторированными спиртами отличается от механизма реакции полифторалкилхлорсульфитов с олигомером [115, 132–134]. Повышенная кислотность полифторированного спирта и низкая электронная плотность на атоме кислорода гидроксильной группы затрудняет этерификацию карбонильной группы олигомера и взаимодействие может идти с разрывом амидной связи, а наличие электрофильного центра на атоме углерода CH_2 -группы способствует атаке неподеленной парой электронов атома азота концевой NH_2 -группы молекулы олигомера этого центра. Основным продуктом реакции 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентан-1-ола с олигомером при 141°C (12 ч) является продукт *N*-полифторалкилирования (стабилизации переходной структуры способствует образование внутримолекулярной водородной связи – $\text{F}\cdots\text{H}-$):



Применение продуктов *N*- и *O*-полифторалкилирования бутадиен-изопреновых олигодиев и их эфиров с олигомерами ϵ -аминокапроновой кислоты:



в качестве компонентов полиуретановых композиций сообщает последним повышенную влажно-, масло- и бензостойкость [135, 136]. При этом фторированные олигомеры способны оказывать пластифицирующее влияние. Наличие в полученных соединениях кратных связей позволяет осуществлять дальнейшие химические превращения, связанные с введением различных функциональных групп (хлор, пероксидных фрагментов).

Одним из направлений модификации полимеров поли- и перфторированными соединениями является создание антифрикционных полимерных материалов. Применение фторированных алканов $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ и $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$, фторированных спиртов и сложных эфиров ϵ -аминокапроновой кислоты в качестве модификаторов полимеров целесообразно для производства текстильной и кордной ткани, шовного хирургического материала и композиций для протезирования органов человека, а также деталей узлов трения [84, 137, 138].

Сложные эфиры полифторированных спиртов и ϵ -аминокапроновой кислоты $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ ($n = 1, 2$) способствуют понижению температуры переработки поликапроамида и повышению текучести расплава [139]. Триботехнические испытания выявили, что введение 0,1% масс. наиболее активных 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропиловых сложных эфиров ϵ -аминокапроновой кислоты приводит к возрастанию в 3 раза износостойкости поликапроамида.

Перфторированные алканы и полифторированные спирты, вводимые на стадии переработки поликапроамида (экструзионное компаундирование, компрессионное прессование, пресс-литье), способствуют совершенствованию комплекса свойств композиционного материала (Таблица 23) [140].

Таблица 23. *Рецептура фторсодержащей полиамидной композиции и ее свойства.*

Фторсодержащий модификатор	Контактная температура, °С / коэффициент трения	Модуль упругости, ГПа	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²
– ¹	105 / 0,7–1,2	7,8	27
H(CF ₂ CF ₂) ₂ CH ₂ OH ²	58 / 0,4	10,2	23
H(CF ₂ CF ₂) ₄ CH ₂ OH ³	45 / 0,4	11,2	24
Фторалкан ⁴	95 / 0,5	9,5	18

Состав композиции, % масс.:

¹ поликапроамид – 85, углеродное волокно – 15;

² поликапроамид – 52, углеродное волокно – 30, полиэтилен высокого давления – 12, 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентан-1-ол – 0,1, порошкообразный технический углерод – 6;

³ поликапроамид – 45, углеродное волокно – 40, полиэтилен высокого давления – 11, 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ол – 0,3, порошкообразный технический углерод – 4;

⁴ поликапроамид – 70, углеродное волокно – 30, фторалкан – 0,1.

Структурные исследования модифицированных поликапроамидных пленок, формируемых из растворов муравьиной кислоты, свидетельствуют о том, что введение полифторированных спиртов способствует повышению доли полимерных молекул в плоской *транс*-конформации и формированию протяженных водородно-связанных слоев, ориентированных перпендикулярно плоскости пленки [115].

Невысокие температуры кипения полифторированных спиртов H(CF₂CF₂)_nCH₂OH (760 мм рт. ст.: 109°C *n* = 1; 141°C *n* = 2; 170°C *n* = 3; 202°C *n* = 4; 230°C *n* = 5 по ТУ 2421–151–05807960–2005), по сравнению с температурами расплава полиамидов, сложных полиэфиров и полиуретанов, способствуют возможному улетучиванию данных модифицирующих добавок в процессе их совмещения с расплавами полимеров. Модификацией полифторированными спиртами (в виде их растворов заданной концентрации) поликапроамидных гранул на стадии их сушки при 100–115°C в барабанной сушилке с последующим вакуумированием растворителя по расплавной технологии были сформованы волокна, литьевые образцы и исследованы их свойства (Таблица 24) [115].

Таблица 24. *Изменение физико-механических показателей в процессе хранения поликапроамидных волокон, модифицированных 3,5·10⁻³ % масс. 1Н,1Н,5Н-*

тригидроперфторпентан-1-олом и $5 \cdot 10^{-2}$ % масс. 1,3-бензенадикарбамида N,N-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинила (в числителе исходное волокно, в знаменателе – модифицированное).

Волокно	Разрывная нагрузка, Н	Относительное удлинение, %
исходное	16,0 / 14,6	16,2 / 22,5
после выдержки в течение 2 лет	8,5 / 12,9	16,0 / 22,5

Стабилизирующее влияние малых количеств полифторированных спиртов проявляется в снижении нежелательных трибоокислительных процессов, приводящих к появлению к образованию продуктов черного цвета, расположенных концентрическими кругами по направлению трения (Рисунок 2).

В работах [69, 115] постулируется, что прочность удерживания полифторированного спирта в полимере настолько высока, что он сохраняется в полиамидной структуре после операций гранулирования и формования волокон в условиях переработки при 255°C и значительных сдвиговых воздействиях при экструдировании и литье. Однако дальнейшие исследования [138] не исключают диффузию молекул полифторированного спирта на поверхность изделий при повышении температуры в процессе трения образцов и образование граничного самосмазывающегося слоя.



Рисунок 2. Фотографии после трения образцов исходного поликапроамида (а), содержащего $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ в количествах 0,05% масс. (б) и 0,005% масс. (в) [138].

Олигомерные фторалканы $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ ($n = 7-16$) с молекулярной массой не превышающей 600, являющиеся отходами при синтезе политетрафторэтилена, обладают высокими антифрикционными свойствами, низким показателем вязкости расплава в сочетании с высокой термостабильностью и технологичностью, хорошей растворимостью в органических растворителях [140, 141]. Введение фторорганических добавок улучшает износостойкость и термофрикционные характеристики эластомерных композиций, обусловленное модификацией поверхности резин и миграцией модификатора к поверхности.

Поверхностная модификация эластомеров молекулярным фтором, гидрофторирование фтороводородом, полифторированными аминами ($\text{CHClFCF}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), полифторированными борорганическими кислотами, *N*-сульфонимидами ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NFSO}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$ и $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NFSO}_2\text{-C}_4\text{F}_9$), фторидами металлов в высшей степени окисления (CoF_3 , AgF_2 , MnF_3 , BiF_5 , UF_6 , PbF_4), сополимеризация с непредельными фтормономерами в присутствии поли- и перфторированных пероксидных инициаторов способствует созданию гидрофобного поверхностного слоя, обогащенного фтором, что благоприятно сказывается на повышении износостойкости и агрессивности полученных материалов [2–15, 88, 92–94, 142–151].

5. Полимерные композиционные материалы, содержащие поли- и перфторированные соединения, иммобилизованные на носителе

Иммобилизация фторорганических (включая поли- и перфторированные) соединений на высокодисперсных неорганических носителях открывает новые перспективы для получения полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами [88]. Данный способ введения добавок в макромолекулярные системы становится особенно актуальным в случае, если модификатор является летучим или способен разрушаться в температурных условиях его совмещения с расплавами полимеров, а также при необходимости введения малых количеств поли- и перфторированных соединений в полимеры.

В качестве носителя могут быть использованы природные и синтетические монтмориллонит, сапонит, каолин, вермикулит, гекторит и фторгекторит, фтористая слюда, графит и фторированные углеродные нанотрубки [88, 152–157]. Наибольшее распространение (в т. ч. промышленную реализацию) получили различные марки монтмориллонитовых глин, модифицированных элементоорганическими соединениями: Cloisite (Southern Clay Products, США), Dellite (Laviosa Chimica Mineraria, Италия), Somasif (CBC Co., Япония) и Монамет (Метаклэй, г. Карачев).

Слоистый алюмосиликат монтмориллонит имеет не только уникальный полиэлементный состав, но и способен расслаиваться в полимерной матрице до единичных монослоев толщиной порядка 1 нм (Рисунок 3) [152–160]. Как правило, элементоорганической составляющей являются галогениды моно-, ди-, три- и тетраалкил(арил, аралкил, алкокси, арокси)аммония и фосфония. Прикладное значение имеют также органоглины, содержащие S- и N-содержащие соединения (сульфаниламиды), Si- и B-органические соединения, а также лекарственные препараты [151–164].

Для получения композитов полимер / слоистый наполнитель могут быть использованы метод полимеризационного наполнения, растворный метод, смешение в расплаве и золь-гель технологии [88, 154, 155, 161]. Возможность улучшения ряда свойств (физико-механические, термическая стойкость, пониженная горючесть и газопроницаемость) привела к расширению использования слоисто-полимерных композиционных материалов в ряде областей, таких как автомобильная, легкая промышленность, электроника, аэрокосмическая промышленность (мировыми поставщиками полимерных композитов, содержащих органоглину, являются Toyota, Bayer AG, Creanova, GE Plastics, Honeywell, Hyperion, Nanacor, General Motors и другие) [152–167].

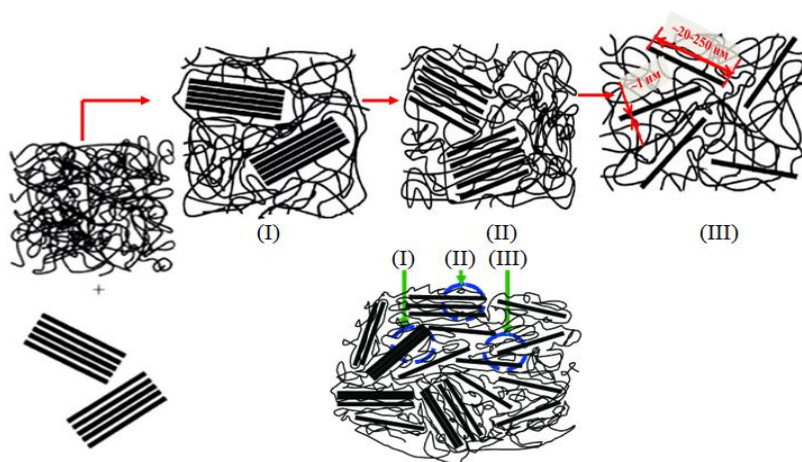


Рисунок 3. Образование микро- и нанокomпозиционных морфологий при введении монтмориллоновой глины в полимеры: (I) – микрокомпозит, (II) – интеркалированный нанокomпозит, (III) – эксфолиированный нанокomпозит.

О иммобилизации поли- и перфторированных соединений на высокодисперсных неорганических носителях имеются лишь отрывочные сведения [8, 88, 89, 141, 168–173], описывающие модификацию слоистых наполнителей фторалканами $H(CF_2)_nCl$ ($n = 7-14$), фторированными кислотами (включая $H_2[SiF_6]$), их солями и эфирами, ионогенными и неионогенными фторсодержащими поверхностно-активными веществами ($[R_FSO_2NH(CH_2)_nNR_3]^+X^-$, $R_FSO_2NH_2$). В работах академика В. В. Коршака анализируются особенности физико-химических процессов, происходящих в системе графит / хлорперфтордодecilфторсульфат (например, [174]).

При обработке минеральных наполнителей фторалканами образуется модифицированный продукт с «привитым» слоем фторалкана (Рисунок 4). Свойства гетероцепных полимеров, модифицированных $H(CF_2)_nCl$, иммобилизованных на различных носителях (бентонит, мрамор, травертин, туф), описаны в работе [141, 175–177].

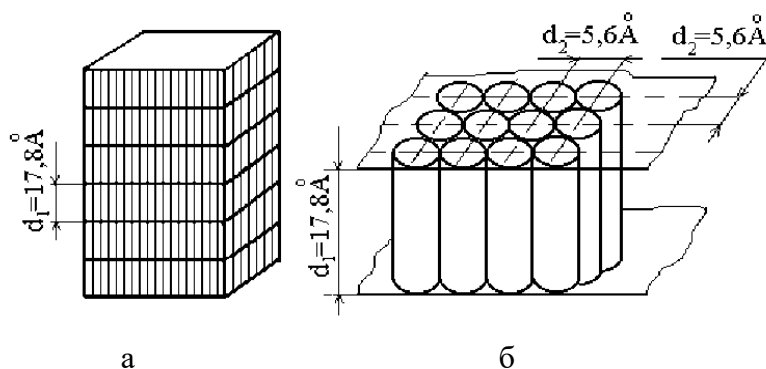


Рисунок 4. Схема строения кристаллита фторалкана, состоящего из параллельных слоев (а) и одного слоя фторалкана (б).

Фторированный монтмориллонит находит различное применение [178–180], включая использование в стоматологической практике, обеспечивая поэтапное высвобождение ионов F^- для эффективной профилактики кариеса зубов [181, 182], а также для получения барьерных композиционных материалов Nafion [183].

Модификация монтмориллонита фторсодержащими поверхностно-активными веществами «Флактонит К-76» (R_FSO_2A , где $R_F - C_3F_7O(CF_2-CF(CF_3)O)_n$, $n = 1-3$, или $R_F = XC_mF_{2m}$, где $X = F$ или Cl , $m = 3-9$, $Hal = Cl$ или J , $A = -NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2X_1Hal^-$, $X_1 = -CH_2CH_2OH$) способствует повышению триботехнических свойств получаемых смазочных материалов [184].

Следует отметить, что альтернативным способом введения в полимеры фторированных соединений с низкими температурами кипения (например, фторированных спиртов, перфторкетонов $CF_3CF_2C(=O)CF(CF_3)_2$) является их микрокапсулирование в оболочку (поливинилэтоксигорганосилоксановую, поливиниловый спирт с мочевино-резорцино-формальдегидной смолой и монтмориллонитом, желатиновую) [114, 185]. Микрокапсулирование антипиренов в кремнийсодержащую оболочку дает более высокую термическую стабильность при формовании по сравнению с исходными замедлителями горения, сохраняет и повышает их ингибирующие свойства, позволяя создавать материалы с высокими огнезащитными и физико-механическими показателями (Таблица 25).

Таблица 25. Термическая стабильность и горючесть поликапроамида с добавкой 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентан-1-ола и антипиреном Т-2 (техническая смесь аммонийной соли амида метилфосфоновой кислоты и хлорида аммония), микрокапсулированными в кремнийсодержащую оболочку.

Тип замедлителя горения	Максимальная скорость разложения, мг/мин	Кислородный индекс, % об.
-------------------------	--	---------------------------

–	8,9	20,0
Антипирен Т–2	5,6	29,3

Однако проницаемость оболочки затрудняет полноценное техническое применение данного способа введения фторированных соединений в полимеры. Эффект стабилизации возможен в результате модификации материала оболочки микрокапсулы введением в его состав (на стадии формирования оболочки) наночастиц минерального пластинчатого наполнителя – монтмориллонита.

Выводы

Уникальное строение (химическое, электронное, стереохимическое) поли- и перфторированных соединений обуславливает их влияние на состояние надмолекулярных образований модифицированных ими полимерных материалов, сообщая хемо-, термо-, огне-, свето-, износ- и биостойкость, гидролитическую устойчивость и другие полезные свойства, что обуславливает всевозрастающий рост количества публикаций по фторполимерной тематике и выпуск фторсодержащих материалов ведущими фирмами мира.

Модификация поли- и перфторированными соединениями полимеров может осуществляться на стадиях их получения, переработки и поверхностной модификацией готовых изделий, позволяя получать кордные, текстильные, медицинского назначения, резинотехнические фторсодержащие материалы с регулируемой гидрофобностью, а также материалы со специальными свойствами.

Уникальное химическое строение полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, содержащих в молекуле две протондонорные HCF_2- , $\text{HO}-$ и протонакцепторную $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ группы, обуславливает возможность их физико-химического взаимодействия с макромолекулами полимера, способствуя реорганизации его надмолекулярной структуры. При этом положительные изменения в свойствах модифицированного полимера наблюдаются в случае введения малых концентраций указанных добавок ($10^{-3} - 10^{-4}$ % масс.). Однако применение незначительных количеств полифторированных спиртов приводит к затруднению их равномерного распределения по объему полимерной матрицы, невозможности введения непосредственно в расплав полимера из-за их низкой температуры кипения и достижения необратимого связывания спиртов с макромолекулами.

Иммобилизация поли- и перфторированных соединений на высокодисперсных неорганических носителях (прежде всего, монтмориллонитовая глина) позволяет не только расширить возможные методы введения указанных модифицирующих добавок (включая их

микро- и нанокочества) в макромолекулярные системы, но и обеспечить синергетическое влияние фторсодержащего модификатора, носителя и продуктов их взаимодействия на формируемую структуру модифицированных ими полимеров для получения композиционных материалов многоцелевого назначения с улучшенными свойствами.

Список литературы

1. Фторполимерные материалы / Н. А. Адаменко, Е. Н. Больбасов, В. М. Бузник, С. Ю. Вавилова, С. В. Гнеденков, В. И. Дяченко, И. В. Зибарева, Л. Н. Игнатъева, С. М. Игумнов, А. В. Казуров, Д. П. Кириухин, Г. А. Кичигина, Т. Ю. Кумеева, П. П. Куш, Д. В. Машталар, О. А. Мельник, В. Г. Назаров, Л. Н. Никитин, А. А. Охлопкава, Н. П. Пророкова, Е. Ю. Сафронова, С. А. Серов, С. Л. Синебрюхов, С. А. Слепцова, В. И. Соколов, В. П. Столяров, С. И. Твердохлебов, С. А. Хатипов, А. К. Цветников, Е. Ю. Шиц, А. Б. Ярославцев; отв. ред.: В. М. Бузник; Ин-т химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Национальный исследовательский Томский гос. ун-т, ФГУП «Всероссийский НИИ авиационных материалов», Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии». - Томск: Издательство НТЛ, **2017**, 596 с.
2. Scheirs, J. Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications (Wiley Series in Polymer Science) / J. Scheirs. - Wiley. **1997**, 660 p.
3. Ameduri B., Boutevin B. Well Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. - Amsterdam: Elsevier, **2004**, 508 p.
4. Ameduri, B. Fluorinated Polymers: Volume 1: Synthesis, Properties, Processing and Simulation (Rsc Polymer Chemistry) / B. Ameduri, H. Sawada, T. Narita. - Royal Society of Chemistry, RSC Publishing. **2016**, 439 p.
5. Ameduri, B. Fluorinated Polymers: Volume 2: Applications (Polymer Chemistry Series) (Rsc Polymer Chemistry) / B. Ameduri, H. Sawada, T. Narita. - Royal Society of Chemistry, RSC Publishing. **2016**, 396 p.
6. Бузник, В. М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития / В. М. Бузник // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 7-12.
7. Smith, D. W. Handbook of Fluoropolymer Science and Technology / D. W. Smith, S. T. Iacono, S. S. Iyer. - John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. **2014**, 646 p.
8. Ebnesajjad, S. Fluoropolymer Additives / S. Ebnesajjad, R. A. Morgan. - Elsevier. William Andrew. **2019**, 304 p.

9. Hougham, G. G. Fluoropolymers 1: Synthesis (V. 1) / G. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, T. Davidson. - Springer Science & Business Media. **2006**, 330 p.
10. Hougham, G. G. Fluoropolymers 2: Properties (Topics in Applied Chemistry) (v.2) / G. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, T. Davidson. Springer Science & Business Media. **1999**, 408 p.
11. Smith, D. W. Handbook of Fluoropolymer Science and Technology / D. W. Smith, S. T. Iacono, S. S. Iyer. - Wiley. **2014**, 670 p.
12. Ebnesajjad, S. Fluoroplastics, vol. 1: Non-Melt Processible Fluoropolymers - The Definitive User's Guide and Data Book (Plastics Design Library) / S. Ebnesajjad. - Elsevier. William Andrew. **2014**, 703 p.
13. Ebnesajjad, S. Fluoroplastics, vol 2: Melt Processible Fluoropolymers - The Definitive User's Guide and Data Book (Plastics Design Library) / S. Ebnesajjad. Elsevier. - William Andrew. **2015**, 766 p.
14. Ebnesajjad, S. Fluoropolymer Applications in the Chemical Processing Industries: The Definitive User's Guide and Handbook (Plastics Design Library) / S. Ebnesajjad, P. R. Khaladkar. - Elsevier. William Andrew. **2017**, 452 p.
15. Drobny, J. G. Technology of Fluoropolymers / J. G. Drobny. - CRC Press. Boca Raton, Florida. **2001**, 172 p.
16. Особенности гидрофобизации высокопористых керамических материалов с помощью фторолигомеров / А. С. Беспалов, Н. И. Нефедов, И. С. Деев, Е. В. Куршев, С. Л. Лонский, В. М. Бузник. Труды ВИАМ. **2019**, 5(77), 41-51.
17. Ассортимент, свойства и применение фторполимеров Кирово-Чепецкого химического комбината / З. Л. Баскин, Д. А. Шабалин, Е. С. Выражейкин, С. А. Дедов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 13-23.
18. Кочеткова, Г. В. Новые марки отечественных фторкаучуков / Г. В. Кочеткова, Б. А. Логинов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 23-25.
19. Перепелкин, К. Е. Фторполимерные волокна: физико-химическая природа и структурная обусловленность их уникальных свойств, особенности получения и применение / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. **2004**, 1, 39-50.
20. Фторполимеры // Под ред. Л. А. Уолла. Пер. с англ. под ред. И. Л. Кнунянца, В. А. Пономаренко. М.: Мир. **1975**, 448 с.
21. Паншин, Ю. А. Фторопласты / Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская. - Л.: Химия. **1978**, 232 с.

22. Промышленные фторорганические продукты: Справ. / Под ред. Б. Н. Максимова. - Л.: Химия, **1990**, 464с.
23. Пономаренко, В. А. Фторсодержащие гетероцепные полимеры / В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Алыбина. - М.: Наука, **1973**, 304 с.
24. Маличенко, Б. Ф. Фторсодержащие полиамиды и полиуретаны / Б. Ф. Маличенко. - Киев: Наукова думка.-**1977**, 231с.
25. Гитина, Р. М. Реакции поликонденсации фторированных органических соединений / Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович // Успехи химии. **1971**, 40(8), 1479-1510.
26. Кнунянц, И. Л. Линейные полифторированные одноименно бифункциональные соединения как потенциальные мономеры / И. Л. Кнунянц, Ли Чжи-Юань, В. В. Шокина // Успехи химии. **1963**, 32(9), 1052-1086.
27. Бэрсон, К. А. Фторсодержащие органические полимеры / К. А. Бэрсон, К. Р. Патрик // Успехи химии. **1964**, 33(8), 977-990.
28. Маличенко, Б. Ф. Фторсодержащие полиэфиры и политиоэфиры / Б. В. Маличенко // Успехи химии. **1971**, 40(3), 547-571.
29. Gardiner J. Fluoropolymers: Origin, Production, and Industrial and Commercial Applications / J. Gardiner // Australian Journal of Chemistry. **2015**, 68, 13-22.
30. Бузник, В. М. Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе (Сер. «Академические чтения», вып.61) / В. М. Бузник. – М.: Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, **2009**, 31 с.
31. Хатипов, С. А. Влияние ионизирующего излучения на структуру политетрафторэтилена. Деструкция или сшивание? / С. А. Хатипов, В. М. Бузник. Изд-во LAP LAMBERT Academic Publishing. **2018**, 84 с.
32. Истомин, Н. П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров / Н. П. Истомин, А. П. Семенов. - М.: Наука, **1981**, 147 с.
33. Кнунянц, И. Л. Покорение неприступного элемента / И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин. - М.: Издательство академии наук СССР. **1963**, 192 с.
34. Фокин, А. В. Применение фторорганических соединений в технике / А. В. Фокин, А. П. Семенов. - М.: ИМАШ РАН. **1999**, 70 с.
35. Кнунянц, И. Л. Синтезы фторорганических соединений / И. Л. Кнунянц, Г. Г. Якобсон. - М.: Химия. **1973**, 312 с.
36. Кнунянц, И. Л. Синтезы фторорганических соединений (мономеры и промежуточные продукты) / И. Л. Кнунянц, Г. Г. Якобсон. - М.: Химия. **1977**, 304 с.

37. Рахимов, А. И. Химия и технология фторорганических соединений / А. И. Рахимов. - М.: Химия. **1986**, 271 с.
38. Исикава, Н. Соединения фтора. Синтез и применение / Н. Исикава; пер. М. В. Поспелова, под ред. А. В. Фокина. - М.: Мир. **1990**, 407 с.
39. Фурин, Г. Г. Современные методы фторирования органических соединений / Г. Г. Фурин.-М.: Наука. **2000**, 240 с.
40. Электронная структура фторорганических соединений / Г. Г. Фурин, А. В. Зубрев, Л. Н. Мазалов, В. Д. Юматов. - Новосибирск: Наука, **1988**, 157 с.
41. Игумнов, С. М. Синтезы фторорганических соединений (ч. 1 - 4) / С. М. Игумнов, Э. В. Игумнова. М.: ЗАО НПО «ПиМ-Инвест», **2011-2019**.
42. Кнунянц, И. Л. Новые данные о реакциях фторорганических соединений / И. Л. Кнунянц, В. Р. Полищук // Успехи химии. **1976**, 45(7), 1139-1176.
43. Кнунянц, И. Л. Успехи синтеза и исследования фторорганических соединений / И. Л. Кнунянц, В. Р. Полищук // Успехи химии. **1975**, 44(4), 685-714.
44. Александрова, Т. М. Синтез и свойства привитых сополимеров целлюлозы и кератина шерсти с виниловыми эфирами фторкарбонных кислот / Т. М. Александрова, Л. С. Слеткина, З. А. Роговин // Журнал прикладной химии. **1972**, 9, 2038-2042.
45. Peculiarities of the structure of copper- and nickel-fluoropolymer composites fabricated by explosive pressing / L. N. Ignatieva, G. A. Zverev, N. A. Adamenko, A.V. Kazurov, I. V. Sergeev, A. Yu. Ustinov, I. A. Tkachenko, V. M. Bouznic // Journal of Fluorine Chemistry. **2015**, 172, 68-73.
46. Rakhimov, A. I. Initiators for Manufacture of PVC / A. I. Rakhimov. - N. Y., **2008**, 182 p.
47. Reaction of singlet difluorocarbene with 6-methylpyrimidin-4(3H)-one derivatives / A. I. Rakhimov, I. Yu. Kameneva, M. B. Navrotsky, E. S. Titova, S. V. Kudashev // Russian Journal of General Chemistry. **2008**, 78(5), 971-972.
48. Изучение взаимодействия комплексного катализатора $\text{HF}\cdot\text{BF}_3$ с п-метилстиролом методом АВ INITIO / В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, А. В. Игнатов, В. С. Белоусова, А. Н. Либеровская, А. В. Кожухова, Е. С. Титова, А. И. Рахимов, Н. А. Рахимова, В. Т. Фомичев, Fluorine notes, **2020**, 1(128), 1-2, http://www.notes.fluorine1.ru/public/2020/1_2020/article_1.html.
49. Synthesis and characterization of the fluorinated acrylic latex: Effect of fluorine-containing surfactant on properties of the latex film / W. Yang, Y. Chen, D. Han, L. Zhu // Journal of Fluorine Chemistry. **2013**, 149, 8-12.
50. Квантово-химическое изучение механизма протонирования п-фторстирола методом MNDO / В. А. Бабкин, Ю. А. Вашута, А. В. Кожухова, Д. С. Андреев, А. В. Игнатов, А. П.

- Князев, А. И. Рахимов, Е. С. Титова, В. С. Белоусова, А. Р. Денисюк, К. Ю. Прочухан, О. С. Рахимова // *Fluorine notes*, **2019**, 4(125), 5-6. http://www.notes.fluorine1.ru/public/2019/4_2019/article_3.html.
51. Влияние фтора на фармакологическую активность производных тиюрацила / Е. С. Титова, П. М. Васильев, А. И. Рахимов, В. В. Ворфоломеева, Л. Р. Яналиева // *Fluorine notes*, **2016**, 2(105), 5-6. http://www.notes.fluorine1.ru/public/2016/2_2016/letters/rusletter3.html.
52. Каталитический синтез полифторалкилхлорформатов / А. И. Рахимов, Л. А. Бутковская, Н. А. Рахимова *Fluorine notes*, **2016**, 1(104), 5-6, http://www.notes.fluorine1.ru/public/2016/1_2016/letters/rusletter3.html.
53. Schofield, H. Fluorine chemistry statistics: numbers of organofluorine compounds and publications associated with fluorine chemistry / H. Schofield // *Journal of Fluorine Chemistry*. **1999**, 100(1-2), 7-11.
54. Рынок фторполимеров в России – 2020. Показатели и прогнозы / Tebiz Group. **2020** (март), 136 с. <https://tebiz.ru/mi/rynok-ftorpolimerov-v-rossii>.
55. Европейский рынок фторполимеров. Текущая ситуация и прогноз 2020–2024 гг. / ACG (Alto Consulting Group). **2020** (март). Электронный документ. – 115 с.
56. Buznik, V. M. Bibliometric analysis of scientific publications on fluoropolymers / V. M. Buznik, I. V. Zibareva // *Polymer Science. Series A*. **2011**, 53(11), 1110-1120.
57. Химия фтора в России: библиометрический и тематический анализ / В. М. Бузник, И. В. Зибарева // *Fluorine notes*, **2015**, 3(100), 1-2. http://www.notes.fluorine1.ru/public/2015/3_2015/retro/rusindex.html.
58. Organofluorine chemistry: Promising growth areas and challenges / L.V. Politanskaya, G. A. Selivanova, E. V. Panteleeva, E. V. Tretyakov, V. E. Platonov, P. V. Nikul'Shin, A. S. Vinogradov, Y. V. Zonov, V. M. Karpov, T. V. Mezhenkova, V. V. Bardin, D. O. Prima, A. G. Makarov, A. V. Zibarev, A. V. Vasilyev, A. B. Koldobskii, O. S. Shilova, S. M. Morozova, A. A. Tyutyunov, V. E. Voiko et al. // *Russian Chemical Reviews*. **2019**, 88(5), 425-569.
59. Андриенко, О. С. Практические методы введения фтора в органические соединения / О. С. Андриенко, В. И. Сачков, В. А. Яновский. – Томск: Изд-во НТЛ, **2010**, 176 с.
60. Furin, G. G. Synthesis and Application of Fluorine-Containing Ethers Based on Perfluoroolefins / *Chemistry for Sustainable Development*. **2006**, 14, 303-318.
61. Park, J. D. The Synthesis of Special Fluorine-Containing Monomers / J. D. Park. - Тапа бланда, **1966**. 426 p.
62. Grampel, Robert D. Surfaces of fluorinated polymer systems / Robert D. van de Grampel. - Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, **2002**, 151 p.

63. Rauscher, W. H. The Synthesis of Ethyl Adipamate and 2-Keto-6,6-dihydroperfluorohexamethylenimine/ W. H. Rauscher, H. Tucker // *Journal of the American Chemical Society*. **1954**, 76, 3599-3601.
64. Мирошниченко, А. В. Синтез и свойства полифторированных олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты / А. В. Мирошниченко, А. И. Рахимов, Н. А. Рахимова // *Fluorine notes*, **2016**, N 4(107), 3-4. http://www.notes.fluorine1.ru/public/2016/4_2016/letters/rusletter2.html.
65. A quantum-chemical analysis of the mechanism of the reaction between 1,1,5-trihydroperfluoropentanol and ϵ -caprolactam / N. A. Storozhakova, A. I. Rakhimov, E. Y. Efanova, R. G. Fedunov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. **2002**, 76(12), 2026-2029.
66. Storozhakova, N. A. Reactions of Polyfluorinated Telomeric Alcohols with ϵ -Caprolactam / N. A. Storozhakova, E. Yu. Efanova, A. I. Rakhimov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2002**. 75(10), 1715-1717.
67. Полифторалкилирование олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, А. В. Налесная, А. И. Рахимов, В. Н. Прокшиц // *Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сборник науч. статей / ВолгГТУ. - Волгоград*, **2004**, 1(2), 117-120.
68. Oligomerization and polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of the system 1,1,5-trihydroperfluoropentanol-acetic acid / N. A. Storozhakova, Kh. Kh. N. Akhmed, A. I. Rakhimov, R. G. Fedunov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2007**, 80(5), 813-817.
69. Modification of Polycaproamide by 1,1,5-Trihydroperfluoropentanol / I. A. Novakov, N. A. Storozhakova, A. P. Krasnov, V. B. Ivanov, V. V. Priymak // *Polymer Science. Ser.B*. **2005**, 47(11-12), 335-338.
70. Synthesis of aliphatic polyamide bearing fluorinated groups from ϵ -caprolactam and modified cyclic lysine / D. Tunc, B. Améduri, C. Jérôme, P. Desbois, P. Lecomte, S. Carlotti // *European Polymer Journal*. **2015**, 71, 575-584.
71. Surface Control of Thermosetting Fluorinated Polyurethane / D. Cai, Y. Ren, Y. Li, X. Wang // *MATEC Web of Conferences (CMPSE 2017)*. **2017**, 130, 1-4.
72. Ho, T. A new fluorinated polyurethane: Polymerization, characterization, and mechanical properties / T. Ho, K. J. Wynne // *Macromolecules*. **1992**, 25(13), 3521-3527.
73. Kim, H. A study for mechanical and platelet adhesion properties of fluorinated polyurethanes / H. Kim // *Polymer Korea*. **2001**, 25(3), 343-348.
74. Groult, H. Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds / H. Groult, F. Leroux, A. Tressaud. - Elsevier. **2016**, 792 p.

75. Smirnova, O. Fluorinated Polyurethanes, Synthesis and Properties / O. Smirnova, A. Glazkov, A. Yarosh, A. Sakharov // *Molecules*. **2016**, 21(7), 1-10.
76. Fluorinated polyurethane based on liquid fluorine elastomer (LFH) synthesis via two-step method: the critical value of thermal resistance and mechanical properties / N. Li, F. Zeng, Y. Wang, D. Qu, W. Hu, Y. Luan, S. Dong, J. Zhang, Y. Bai // *RSC Advances*. **2017**, 49, 30970-30978.
77. Low Surface Energy Polymeric Films from Novel Fluorinated Blocked Isocyanates / L. van Ravenstein, W. Ming, R. D. van de Grampel, R. van der Linde, G. de With, T. Loontjens, P. C. Thune, J. W. Niemantsverdriet // *Macromolecules*. **2004**, 37 408-413.
78. Wu, Z. Synthesis and properties of fluorinated non-isocyanate polyurethanes coatings with good hydrophobic and oleophobic properties / Z. Wu, L. Tang, J. Dai, J. Qu // *Journal of Coatings Technology and Research*. **2019**, 16, 1233–1241.
79. Blocked isocyanates: from analytical and experimental considerations to non-polyurethane applications / M. S. Rolph, A. L. J. Markowska, C. N. Warriner, R. K. O'Reilly // *Polymer Chemistry*. **2016**, 7, 7351-7364.
80. Пыльнов, Д. В. Полиуретановые эластомеры на основе полифункциональных олигоизопренов и телехелатных олигомеров с фторированными производными дифенилолметана: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Волгоград, **2013**, 24 с.
81. Титова, Е. Н. Разработка наполненных полиуретановых композиций, модифицированных фторорганическими поверхностно-активными соединениями: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Волгоград, **2012**, 24 с.
82. Gugina, S. Yu. Use of fluorinated ethers of glycerol and 1,1,7-trihydroperfluoroheptanol for developing elastomers with improved technical and operation characteristics / S. Yu. Gugina, V. P. Medvedev // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – **2014**, 87(8), 1133-1139.
83. Рахимова, Н. А. Синтез N-полифторалкильных производных моно-ε-аминокапроата глицерина – новых полифункциональных модификаторов полимеров / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // *Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*. Вып. 8 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, **2011**, 2, 145-150.
84. Кудашев, С. В. Влияние полифторированных модификаторов на структуру и свойства гетероцепных полимеров: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Волгоград, **2011**, 24 с.
85. Пат. 2451048 РФ, МПК C09D175/08, C09D175/14, C09D109/00. Композиция для спортивных покрытий / А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина, А. И. Рахимов, Н. А. Рахимова, И. А. Новаков; ВолгГТУ. - **2012**.

86. Rakhimova N. A. Features of reactions of phthalic anhydride with polyfluorinated alcohols / N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev // Russian Journal of General Chemistry. **2011**, 81(7), 1529-1534.
87. Пат. 2451050 РФ, МПК C09D175/14, C09D109/00. Композиция для спортивных покрытий / А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина, А. И. Рахимов, Н. А. Рахимова, И. А. Новаков; ВолгГТУ. - **2012**.
88. Кудашев, С.В. Композиционные материалы на основе высокомолекулярных соединений и дисперсных систем органической и органоминеральной природы / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, Т. И. Даниленко; ВолгГТУ. - Волгоград, **2015**, 144 с.
89. Кудашев, С.В. Полиэтилентерефталат: особенности модификации, структура и направления рециклинга / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, Т. И. Даниленко; ВолгГТУ. - Волгоград, **2014**, 147 с.
90. Пророкова, Н. П. Модифицирование синтетических волокнистых материалов с использованием фторполимеров / Н. П. Пророкова, В. М. Бузник // Полимерные материалы и технологии. **2017**, 3(2), 6-17.
91. Hydrophobization of Polyester Textile Materials with Telomeric Tetrafluoroethylene Solutions / N. P. Prorokova, T. Yu. Kumeeva, D. P. Kiryukhin, V. M. Buznik // Russian Journal of Applied Chemistry. **2013**, 86(1), 69-75.
92. Kharitonov, A. P. Surface modification of polymers by direct fluorination: A convenient approach to improve commercial properties of polymeric articles / A. P. Kharitonov, L. N. Kharitonova // Pure and Applied Chemistry. **2009**, 81(3), 451-471.
93. Pinson, J. Surface Modification of Polymers: Methods and Applications / J. Pinson, D. Thiry. - Wiley. **2019**, 460 p.
94. Назаров, В. Г. Поверхностная модификация полимеров / В. Г. Назаров. - М.: МГУП, **2008**, 474 с.
95. О фторсодержащих поверхностно-активных веществах, способных модифицировать полимерные волокна тканей / А. А. Агеев, И. В. Аксёнова, В. А. Волков, А. Ф. Елеев // Fluorine notes, **2012**, 4(83), 5-6. http://www.notes.fluorine1.ru/public/2012/4_2012/letters/rusletter3.html.
96. Пугачев, А. К. Из истории создания отечественных фторполимеров / А. К. Пугачев // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 5-6.
97. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике / Э. Я. Бейдер, А. А. Донской, Г. Ф. Железина, Э. К. Кондрашов, Ю. В. Сытый, Е. Г. Сурнин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 30-44.

98. Назаров, В. Г. Фторированные резины с улучшенными триботехническими свойствами / В. Г. Назаров, В. П. Столяров, В. А. Баранов, Л. А. Евлампиева // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 45-55.
99. Influence of the Composition of Graft Copolymers of Fluoroalkyl Methacrylates on Stability of the Superhydrophobic State of Stainless Steel Surface / V. V. Klimov, E. V. Bryuzgin, V. O. Kharlamov, A.D. Grudanova, A.V. Navrotsky, I. A. Novakov // Polymer Science, Series B. **2019**, 61(6), 725-734.
100. Никитин, Л. Н. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров / Л. Н. Никитин, М. О. Галлямов, Э. Е. Саид-Галиев, А. Р. Хохлов, В. М. Бузник // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 56-65.
101. Кирюхин, Д. П. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий / Д. П. Кирюхин, И. П. Ким, В. М. Бузник, Л. Н. Игнатъева, В. Г. Курявый, С. Г. Сахаров // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 66-72.
102. Севастьянов, В. И. Плазмохимическое модифицирование фторуглеродных полимеров для создания новых гемосовместимых материалов / В. И. Севастьянов, В. Н. Василец // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 72-80.
103. Муйдинов, М. Р. Разработка методов синтеза поверхностно модифицированных фторполимерсодержащих композиционных материалов / М. Р. Муйдинов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 81-89.
104. Хатилов, С. А. Создание нового антифрикционного и уплотнительного материала на основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена / С. А. Хатилов, Н. А. Артамонов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 89-97.
105. Харитонов, А. П. Прямое фторирование полимерных изделий – от фундаментальных исследований к практическому использованию / А. П. Харитонов, Б. А. Логинов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 106-111.
106. Гриценко, К. П. Пленки политетрафторэтилена, нанесенные испарением в вакууме: механизм роста, свойства, применение / К. П. Гриценко // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 112-123.
107. Ямпольский, Ю. П. Аморфные перфторированные мембранные материалы: структура, свойства и применение / Ю. П. Ямпольский // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 123-130.

108. Бузник, В. М. Морфология и строение микронных и наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом / В. М. Бузник, В. Г. Курявый // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). **2008**, 52(3), 131-139.
109. Кумеева, Т. Ю. Сверхгидрофобизация полиэфирных текстильных материалов посредством модифицирования поверхности политетрафторэтиленом: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Иваново, **2010**, 17 с.
110. Использование радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена с силановыми концевыми группами для гидрофобизации полиэфирной ткани / Г. А. Кичигина, П. П. Куш, Д. П. Кирюхин, Н. П. Пророкова // Химия высоких энергий. **2020.**, 54(2), 135-141.
111. Prorokova, N. P. Improving the wettability of polyester fabric with using direct fluorination // N. P. Prorokova, T. Yu. Kumeeva, S.Y. Vavilova // Journal of Fluorine Chemistry. **2019**, 219, 115-122.
112. Chapurina, M. A. Surface energy of polyester and viscose fibres modified with polyfluoroalkyl acrylates / M. A. Chapurina, L. S. Gal'Braikh, L. V. Redina, N. V. Kolokolkina // Fibre Chemistry. **2019**, 219, 115-122.
113. Chapurina, M. A. New fluorine-containing polymers for modification of the surface properties of chemical fibres / M. A. Chapurina, L. S. Gal'braikh, L.V. Redina, L. S. Sletkina, S. M. Igumnov, E. Yu. Maksareva, K. E. Narinyan // Fibre Chemistry. **2005**, 37(2), 81-83.
114. Слеткина, Л. С. Модифицирование поверхности химических волокон фторсодержащими сополимерами / Л. С. Слеткина, Л. В. Редина, Н. В. Колоколкина // Химические волокна. **1995**, 5, 27-30.
115. Новаков, И. А. Поликапроамидные системы с полифторированными фрагментами / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 6: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, **2009**, 2, 5-29.
116. Storozhakova, N. A. Graft Polymerization of Octafluoropentyl Acrylate to Polycaproamide Thread / N. A. Storozhakova, V. A. Korotkov, A. I. Rakhimov, T. I. Danilenko // Method and Theory in Physical Organic Chemistry. - N.Y., **2005**, 45-49.
117. Storozhakova, N. A. Radical Grafting of Octafluoropentyl Acrylate to a Polycaproamide Thread / N. A. Storozhakova, V. A. Korotkov, A. I. Rakhimov, T. I. Danilenko // Russian Journal of Applied Chemistry. **2004**, 77 (1), 141-143.
118. Мирошниченко, А. В. Особенности взаимодействия полифторалкилхлорсульфитов с карбоновыми кислотами и их солями / А. В. Мирошниченко, А. И. Рахимов, О. В.

Вострикова // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, **2019**, 5(228), 37-41.

119. Рахимов, А. И. Особенности полифторалкилирования фенолов полифторалкилхлорсульфитами / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, **2017**, 4(199), 20-21.

120. Рахимов, А. И. Особенности каталитической реакции 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилхлорсульфита со спиртами / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, **2015**, 4(159), 12-14.

121. Модификация окисленного изотактического полипропилена полифторалкилхлорсульфитом / В. С. Авилова, Э. В. Петросян, А. Ю. Марышев, Н. А. Рахимова, А. И. Рахимов // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 12: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, **2014**, 7(134), 120-121.

122. Рахимов, А. И. Особенности получения фениловых эфиров с помощью полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко // Fluorine notes, **2011**, 6(79), 3-4. http://www.notes.fluorine1.ru/public/2011/6_2011/letters/rusindex.html.

123. Влияние заместителей в аллиловом спирте на реакцию с полифторалкилхлорсульфитами / А. И. Рахимов, Г. И. Никишин, А. В. Мирошниченко, Фыонг Тхао До Зыонг // Fluorine notes, **2011**, 5(78), 3-4. http://www.notes.fluorine1.ru/public/2011/5_2011/letters/rusindex.html.

124. Реакции карбоксилсодержащих соединений и их солей с полифторалкилсульфитами / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, О. В. Вострикова, Н. А. Рахимова, А. С. Бабушкин // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 6: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, **2009**, 2, 30-32.

125. Мирошниченко, А. В. Особенности взаимодействия полифторалкилхлорсульфитов с карбоновыми кислотами и их солями / А. В. Мирошниченко, А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, **2019**, 5(228), 37-41.

126. Рахимов, А. И. Особенности полифторалкилирования фенолов полифторалкилхлорсульфитами / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, **2017**, 4(199), 20-21.

127. Preparation and properties of polyfluorinated acrylamide-sodium acrylate copolymers / A. I. Rakhimov, D. A. Vershinin, A. V. Miroshnichenko, O. S. Rakhimova // Russian Journal of General Chemistry. **2013**, 83(6), 1043-1046.
128. Rakhimov, A. I. A New Method for Preparing Polyfluorinated Ethers / A. I. Rakhimov, A.V. Nalesnaya, O. V. Vostrikova // Russian Journal of General Chemistry. **2004**, 74(4), 633-634.
129. Рахимов, А. И. Влияние ассоциации полифторированных спиртов с катализатором на реакцию образования полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, **2016**, 12(191), 70-73.
130. Рахимов, А. И. Квантово-химический анализ каталитической реакции образования полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, **2016**, 4(183), 77-80.
131. Новая реакция полифторированных спиртов с тионилхлоридом / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко // Fluorine notes, **2011**, 3(76), 1-2. http://www.notes.fluorine1.ru/public/2011/3_2011/letters/rusindex.html.
132. Модификация олигомерных отходов производства поликапроамида / Н. А. Рахимова, Е. Д. Молдавская, А. И. Рахимов, В. С. Авилова // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 10: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, **2013**, 4(107), 97-99.
133. Пат. 2430883 РФ, МПК С01В33/44. Способ модификации монтмориллонита / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев; ГОУ ВПО ВолгГТУ. - **2011**.
134. Выделение, идентификация и полифторалкоголиз олигомеров из отходов производства поликапроамида / Н. А. Рахимова, Е. Д. Молдавская, А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 8: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, **2011**, 2, 97-99.
135. Фисечко, Р. В. Закономерности синтеза простых эфиров на основе полифторалкилхлорсульфитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.- Волгоград, **2007**, 20 с.
136. Пат. 2433142 РФ, МПК С08F8/32, С08С19/22, С08F4/32, В01J31/04, С07D223/10. Способ получения форполимера с концевыми аминогруппами / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев; ГОУ ВПО ВолгГТУ. - **2011**.
137. Фурин, Г. Г. Перспективы применения новых материалов на основе фторсодержащих спиртов в автомобилестроении / Г. Г. Фурин, А. А. Ильин, Л. М. Иванова, Ю. Л. Бахмутов, А. Н. Ильин // Химия в интересах устойчивого развития. **2005**, 13(6), 831-838.

138. Исследование структуры и свойств поверхности поли-ε-капроамида, модифицированного полифторированными спиртами в процессе трения / А. П. Краснов, Н. А. Рахимова, Я. В. Зубавичус, А. В. Наумкин, В. Б. Баженова, О. В. Афоничева, С. В. Кудашев, И. А. Новаков // Трение и смазка в машинах и механизмах. **2011**, 2, 29-35.
139. Влияние полифторалкиловых эфиров олигомеров ε-аминокапроновой кислоты на трибохимические свойства поли-ε-капроамида / И. А. Новаков, А. П. Краснов, Н. А. Рахимова, В. Б. Баженова, О. В. Афоничева, В. А. Мить, А. В. Наумкин, С. А. Косенкова // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 5: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, **2008**, 1, 125-129.
140. Пат. 2237690 РФ, МПК C08L77/00. Полимерная композиция для антифрикционного материала / А. П. Краснов, И. А. Рашкован, М. Е. Казаков, О. В. Афоничева, И. Л. Айзинсон, О. Б. Кулачинская; Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ООО НПЦ «УВИКОМ» (Углеродные волокна и композиты). - **2004**.
141. Исследование структуры и свойств армянских минералов, модифицированных фторсодержащими олигомерами / А. Н. Карапетян, И. А. Грибова, А. П. Краснов, Ю. Н. Студнев, А. К. Погосян, К. В. Оганесян // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. **2005**, 58(2), 243-250.
142. Friction of rubber containing organofluoric modifier / A. P. Krasnov, O. V. Afonicheva, Yu. N. Studnev, V. M. Andryushin, V. A. Mit, I. O. Volkov, V. K. Komornitskii-Kuznetsov, O. B. Kupriyanovich, T. I. Pashkin, V. S. Yurovksii, Y. N. Studnev // Journal of Friction and Wear. **2000**, 21(3), 100-103.
143. Moore, A. L. Fluoroelastomers Handbook: The Definitive User's Guide and Databook / A. L. Moore, J. G. Drobny. - Taylor & Francis. **2006**, 359 p.
144. Banerjee, S. Handbook of Specialty Fluorinated Polymers / S. Banerjee. - William Andrew. **2015**, 340 p.
145. Нудельман, З. Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З. Н. Нудельман. - М.: ПИФ РИАС, **2007**, 383 с.
146. Галил-Оглы, Ф. А. Фторкаучуки и резины на их основе / Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман. - М.: Химия, **1966**, 234 с.
147. Новицкая, С. П. Фторэластомеры / С. П. Новицкая, З. Н. Нудельман, А. А. Донцов. - М.: Химия, **1988**, 240 с.
148. Чапуркин, В. В. Vulcanization of fluoroelastomers using fluorine peroxides / В. В. Чапуркин, В. П. Медведев, С. В. Чапуркин // Russian Journal of Applied Chemistry. **2015**, 88(8), 1282-1287.

149. Chapurkin, V. V. Features of the structure formation of fluoroelastomers by fluoroperoxides / V. V. Chapurkin, V. P. Medvedev, S. V. Chapurkin // *International Polymer Science and Technology*. **2016**, 43(2), 37-39.
150. Нистратов, А. В. Физико-химические принципы разработки рецептур и технологии композиций на основе олиготиолов, олигодиенов и олигоэфиров, используемых для получения полимерных материалов с улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Волгоград, **2014**, 48 с.
151. Clemitson, I. R. Castable Polyurethane Elastomers / I. R. Clemitson. - CRC Press (Taylor & Francis Group). **2015**, 272 p.
152. Thomas, S. Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites / S. Thomas, J. Datta, J. Haponiuk et al. - Elsevier. Amsterdam, Netherlands. **2017**, 634 p.
153. Galimberti, M. Rubber-Clay Nanocomposites. Science, Technology, and Applications / M. Galimberti. - John Wiley & Sons Limited. **2011**, 627 p.
154. Utracki L. A. Clay-Containing Nanocomposites V. 1, 2. - Rapra Technology Limited, UK, **2004**.
155. Mai, Y. Polymer nanocomposites / ed. Y. Mai, Z. Yu – Cambridge: Woodhead, 2006. 594 p.
156. Fabrication and characterization of fluorinated single-walled carbon nanotubes / A. V. Krestinin, Yu. M. Shul'Ga, E. I. Knerel'Man, G. I. Zvereva, M. B. Kislov, V. M. Martynenko, I. I. Korobov, G. I. Davydova, A. P. Kharitonov, O. M. Zhigalina, V. G. Zhigalina, N. A. Kiselev, M. Dubois, M. M. Brzhezinskaya, A. S. Vinogradov, A. B. Preobrazhenskii // *Nanotechnologies in Russia*. **2009**, 4(1-2), 60-78.
157. Morgan, A. B. Flame Retardant Polymer Nanocomposites / A. B. Morgan, C. A. Wilkie. - Wiley-Interscience. New Jersey. **2007**, 451 p.
158. Композиционные полимерные материалы на основе полиолефинов, эластомеров и слоистых нанонаполнителей / С. И. Вольфсон, Н. А. Охотина, А. И. Нигматуллина, Р. К. Сабиров, Г. Х. Идиятуллина. - Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, **2013**, 167 с.
159. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: From structural materials to high-tech applications / V. A. Gerasin, V. V. Karbushev, G. P. Karpacheva, R. V. Talroze, Y. V. Kudryavtsev, E. M. Antipov, V. G. Kulichikhin // *Russian Chemical Reviews*. **2013**, 82(4), 303-332.
160. Pomogailo, A. D. Hybrid polymer-inorganic nanocomposites / A. D. Pomogailo // *Russian Chemical Reviews*. **2000**, 69(1), 53-80.

161. Полимер-силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты полимеризацией *in situ* / С. Н. Чвалун, Л. А. Новокшонова, А. П. Коробко, П. Н. Бревнов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). **2008**, 52(5), 52-57.
162. Golubeva, O. Yu. Hydrothermal synthesis of magnesium silicate montmorillonite for polymer-clay nanocomposites / O. Yu. Golubeva, E. N. Korytkova, V. V. Gusarov // Russian Journal of Applied Chemistry. **2005**, 78(1), 26-32.
163. Hybrid nanostructures based on layered silicates and nitrogen-containing organic compounds / O. Yu. Golubeva, O. S. Domanova, V. L. Ugolkov, V. V. Gusarov // Russian Journal of General Chemistry. **2007**, 77(2), 221-225.
164. Нанокompозитные гидроколлоидные адгезивы для биомедицинского применения / В. Г. Куличихин, С. В. Антонов, В. В. Макарова, А. В. Семаков, Р. Singh // Российские нанотехнологии. **2006**, 1(1-2), 170-182.
165. Пат. 2699109 РФ, МПК C08J5/16, C08L27/18, C08K3/22, C08K3/34. Полимерный материал триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена, механоактивированных каолина и шпинеля магния / Э. А. С. Лаукканен, П. Н. Тарасова, С. А. Слепцова, Н. Н. Лазарева, А. А. Охлопкова, А. А. Дьяконов; Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова. - **2019**.
166. Okhlopko, A. A. Influence of the structure of polytetrafluoroethylene-based nanocomposites on their tribotechnical characteristics / A. A. Okhlopko, P. N. Petrova, A. G. Parnikova // Journal of Friction and Wear. **2009**, 30(6), 425-430.
167. Структура и свойства композитов на основе полиамида-6 и модифицированной органоглины / С. Ю. Хаширова, М. Б. Бегиева, А. Т. Цурова, М. Х. Лигидов, А. К. Микитаев // Пластические массы. **2019**, 1-2, 40-43.
168. Влияние фторсодержащего шунгита на свойства полимерных композиционных материалов / Н. А. Рахимова, В. П. Медведев, Т. А. Куриленко, В. С. Авилова, А. А. Околелова, А. И. Рахимов // Fluorine notes, **2015**, 4(101), 5-6. http://www.notes.fluorine1.ru/public/2015/4_2015/letters/rusletter3.html.
169. Rakhimova, N. A. Hydrophobic and organophilic properties of polyfluoroalkyl-oligo-ε-caproamide as a Na⁺-montmorillonite modifier / N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev // Russian Journal of General Chemistry. **2011**, 81(2), 369-373.
170. Modification of Na⁺-montmorillonite with mono- and bis(polyfluoroalkyl) phthalates / S. V. Kudashev, V. F. Zheltobryukhov, O. A. Barkovskaya, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko // Russian Journal of Applied Chemistry. **2013**, 86(7), 1010-1015.

171. Исследование влияния микроколичеств 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 на трибологические свойства поли-ε-капроамида, наполненного Na⁺-монтмориллонитом и графитом / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев // Fluorine notes, **2011**, N 1(74), 1-2. http://www.notes.fluorine1.ru/public/2011/1_2011/letters/rusletter1.html.
172. Трибохимические и триботехнические свойства новых фторсодержащих графитовых композитов типа «гость – хозяин» / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, В. Ф. Желтобрюхов, А. В. Наумкин, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 9: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, **2012**, 5, 183-188.
173. Рентгеновское фотоэлектронное исследование графита, модифицированного 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1, и его влияние на трибологические характеристики поли-ε-капроамида / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, А. В. Наумкин, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 8: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, **2011**, 2, 140-145.
174. Коршак, В. В. О природе взаимодействия в смеси графит – хлорперфтордодецилфторсульфат при механовоздействии / В. В. Коршак, А. В. Фокин, И. А. Грибова, А. П. Краснов, Ю. Н. Студнев // Докл. АН СССР. **1987**, 296(5), 1157-1159.
175. Карапетян, А. Н. Трибологические свойства самосмазывающихся композитов на основе гетероцепных полимеров // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. **2004**, 57(1), 58-62.
176. Исследование структуры и свойств модифицированных минералов / А. Н. Карапетян, А. К. Погосян, К. В. Оганесян, И. А. Грибова, А. П. Краснов, Ю. Н. Студнев // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С: фундаментальные науки. **2007**, 9, 147-150.
177. Карапетян, А. Н. Исследование поверхностных пленок при трении композиционных самосмазывающихся материалов на основе гетероцепных полимеров / А. Н. Карапетян // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. **2004**, 57(2), 233-237.
178. New fluorinated montmorillonites for the preparation of UV-cured coatings / D. Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri // Journal of Colloid and Interface Science. **2009**, 336(2), 455-461.
179. Fluorine Route Synthesis of Montmorillonites Containing Mg or Zn and Characterization by XRD, Thermal Analysis, MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy / M. Reinholdt, J. Miehé Brendlé,

L. Delmotte, M. H. Tuilier, R. le Dred, R. Cortès, A. M. Flank // *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2001**, 11, 2831-2841.

180. Synthesis and characterization of montmorillonite-type phyllosilicates in a fluoride medium / M. Reinholdt, J. Miehe-Brendlé, L. Delmotte, R. Le Dred, M.-H. Tuilier // *Clay Minerals*. **2005**, 40(2), 177-190.

181. Fluorinated Montmorillonite Composite Resin as a Dental Pit and Fissure Sealant / K.-Y. Li, C.-C. Tsai, C.-H. Fang, Y.-L. Wang, F.-H. Lin, C.-P. Lin // *Polymers*. **2019**, 11, 10(1535), 1-14.

182. Fluorinated Montmorillonite and 3YSZ as the Inorganic Fillers in Fluoride-Releasing and Rechargeable Dental Composition Resin / K.-Y. Li, C.-C. Tsai, T.-C. Lin, Y.-L. Wang, F.-H. Lin, C.-P. Lin // *Polymers*. **2020**, 12, 1(223), 1-14.

183. Improvement of the barrier properties of Nafion (R) by fluoro-modified montmorillonite / J.-M. Thomassin, C. Pagnouille, D. Bizzari, G. Caldarella // *Solid State Ionics*. **2006**, 177(13), 1137-1144.

184. Пат. 2194742 РФ, МПК С10М141/08. Противоизносная, антифрикционная присадка с модификатором трения, смазочный материал и способ получения модификатора трения / А. Г. Аптекман, В. И. Беклемышев, В. Ю. Болгов, И. И. Махонин; ООО «Лаборатория Триботехнологии». - **2002**.

185. Novel microencapsulated liquid fire extinguishers with a nanomodified microcapsule shell / A. D. Vilesov, O. M. Suvorova, V. E. Yudin, N. N. Saprykina, M. S. Vilesova, R. P. Stankevich // *Polymer Science. Series B*. **2014**, 56(4), 512-519.