

Синтез перфтордиацилперекисей и кинетика их термического разложения

О.С. Базанова, Л.Ф. Соколов, Б.Н. Максимов

Федеральное государственное унитарное предприятие "Российский научный центр "Прикладная химия", 197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова 14, тел. (812)7030639, e-mail: Bmaximov@rscac.spb.ru

Аннотация. Изучены синтез и кинетика термического разложения ряда перфторированных диацилпероксидов, используемых в качестве инициаторов сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторидом.

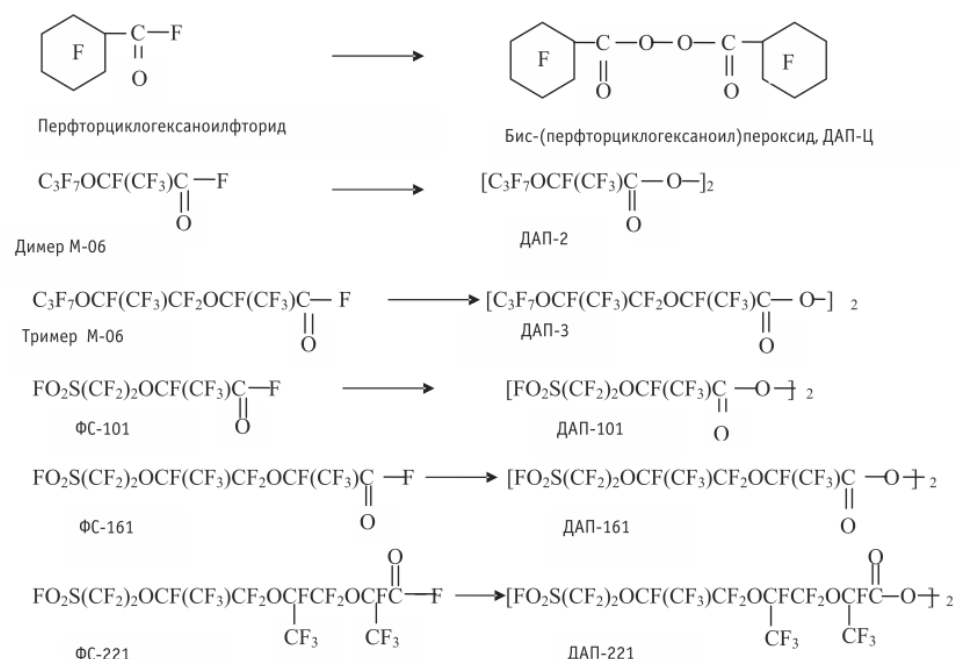
Ключевые слова: Диацилпероксиды, тетрафторэтилен, сополимеризация

В литературе имеется ряд сообщений о синтезе перфтордиацилперекисей (ПФДАП) и об их использовании в качестве инициаторов полимеризации фторуглеродных α -олефинов [1-5]. Известно, что ПФДАП способны иницировать полимеризацию при относительно низких температурах (~ 20 - 50°C), однако кинетика термического разложения ПФДАП изучена мало.

В настоящей работе изучен синтез и термический распад ряда доступных ПФДАП.

Синтез перфтордиацилперекисей

В качестве исходных соединений для синтеза ПФДАП использован ряд фторангидридов: перфторциклогексаноилфторид, димеры и тримеры гексафторпропиленоксидов, а также фторангидриды, полученные в качестве побочных соединений при синтезе перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида – мономера ФС-141:



Результаты представлены в табл. 1.

Табл. 1. Условия синтеза диацилперекисей

Синтезируемая перекись	ДАП-Ц	ДАП-2	ДАП-3	ДАП-101	ДАП-161	ДАП-221						
Растворитель	R-113	FC-75	R-113	FC-75	R-113	FC-75	R-113	FC-75	R-113	FC-75	R-113	FC-75
Концентрация перекиси г/мл	0,062	0,068	0,045	0,047	0,040	0,038	0,009	0,007	0,015	0,010	0,021	0,012
Выход, % масс.	78	86	56	59	47	45	30	25	38	26	72	39

В качестве растворителя использовались 1,1,2-трифтор-2,2,1-трихлорэтан (R-113) и перфтор(-2-бутилтетрагидрофуран) (FC-75).

На примере ДАП-Ц изучено влияние некоторых факторов, а именно температуры, скорости перемешивания и различных растворителей на выход продукта (табл. 2).

Табл.2. Влияние условий синтеза на выход ПФДАП

	Температура, °C		Скорость перемешивания, об/мин		Тип растворителя		R-113		FC-75		MD-46		RC-316		CHCl3	
	(n=760 об/мин, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(n=760 об/мин, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)	(T=-10°C, R-113)
-10	0	10	18	100	300	500	760	R-113	FC-75	MD-46	RC-316	CHCl3				
Концентрация, г/мл	0,062	0,048	0,036	0,027	0,042	0,049	0,054	0,06	0,062	0,068	0,038	0,04	0,022			
Выход, %	78	60	45	34	53	62	68	75	78	86	48	52	28			

В качестве растворителей применяли: 1,1,2-трифтор-2,2,1-трихлорэтан – R-113; перфтор(-2-бутилтетрагидрофуран) – FC-75; перфторметилдиэтиламин – MD-46; гексафтордихлорциклобутан – RC-316; хлороформ – CHCl3.

Влияние температуры синтеза: при повышении температуры от -10; до 18°C (см. таблицу 2) выход продукта снижается. По-видимому с увеличением температуры синтеза, растет число побочных реакций и увеличивается выход побочных продуктов.

Влияние скорости перемешивания: с увеличением скорости перемешивания от 100 до 760 об/мин (см. табл. 2) выход перекиси растет. Это объясняется тем, что интенсивное перемешивание улучшает контакт реагентов, находящихся в разных слоях (водном и органическом) реакционной массы.

Влияние растворителей: из данных табл.2 можно сделать вывод, что различные растворители оказывают разное воздействие на выход перекиси. Это можно связать с различной полярностью растворителей. Чем выше полярность растворителя, тем больше выход продукта, так как сила электростатического взаимодействия частиц растворителя с молекулами растворенного вещества растет и тем самым ускоряет реакцию и увеличивает выход конечного продукта.

Разложение перфтордиацилперекисей

Термическое разложение перекисей проводилось в среде хладона R-113 в плотно закрытой стеклянной пробирке, помещенной в ультратермостат. Температуру поддерживали с точностью до ± 0,1°C. Через равные промежутки времени определялась концентрация перекиси йодометрическим титрованием, в результате чего строился график зависимости концентрации перекиси от времени разложения, и определялось время полураспада перекиси. Данные представлены в табл.3.

Табл. 3. Термораспад ПФДАП

Время полураспада						
Тип перекиси	ДАП-Ц	ДАП-2	ДАП-3	ДАП-101	ДАП-161	ДАП-221
T°C						
30	49ч	1ч	2ч 30мин	2ч 57мин	3ч 6мин	3ч 56мин
40	13ч 45мин	27мин	46мин	1ч 55мин	2ч 7мин	2ч 45мин
50	1ч 18мин					

Результаты, приведенные в табл.3, свидетельствуют, что скорость термического распада ПФДАП сильно зависит от структуры ацильных групп, что позволяет выбирать оптимальный тип ПФДАП в зависимости от планируемой температуры процесса полимеризации.

Термическое разложение ПФДАП - сложный процесс, включающий как гомолиз по одной или нескольким связям, так и нерадикальный мономолекулярный распад через циклическое переходное состояние, причем кинетически оба направления трудноразделимы. Изучение механизма имеет большое прикладное значение для усовершенствования традиционных процессов полимеризации ненасыщенных соединений [7], где в качестве инициаторов широко используются ПФДАП. Результаты кинетической обработки экспериментальных данных термического разложения ПФДАП приведены в табл. 4:

Табл. 4 Термическое разложение ПФДАП (растворитель R-113)

Перекись	Интервал температур, °C	Константа скорости разложения, сек ⁻¹
ДАП-Ц	40-60	7,9*10 ¹⁸ exp(-22200/RT)

ДАП-2	30-50	$3,8 \cdot 10^{14} \exp(-23100/RT)$
ДАП-3	30-50	$2,9 \cdot 10^{14} \exp(-22700/RT)$
ДАП-101	30-50	$2,5 \cdot 10^{14} \exp(-21800/RT)$
ДАП-161	30-50	$2,6 \cdot 10^{12} \exp(-25000/RT)$
ДАП-221	30-50	$1,9 \cdot 10^{10} \exp(-26200/RT)$

Данные, приведенные в таблице 4, свидетельствуют, что термическое разложение ПФДАП в сравнении с нефторированными аналогами характеризуется существенно меньшими значениями энергии активации, при этом увеличение длины перфторированного радикала в ПФДАП вызывает некоторое снижение энергии активации термического разложения.

Экспериментальная часть

Синтез ПФДАП основан на реакции взаимодействия галоидангидридов перфторированных карбоновых кислот с водным раствором перекиси натрия, образующемся при взаимодействии гидроксида натрия и перекиси водорода.

Синтез проводят в стеклянной круглодонной колбе объемом 500 мл с мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещенной в баню с температурой минус 10 – минус 15°C (смесь льда и хлористого натрия). При температуре в бане минус 15°C и работающей мешалке ($n = 300$ об/мин) в колбу через воронку загружают: хладон R113, насыщенный водный раствор NaCl, 30%-ный водный раствор NaOH и 30%-ный раствор H_2O_2 .

Выдерживают содержимое колбы до установления температуры реакционной смеси минус 8 – минус 10°C и постепенно, по каплям при работающей мешалке вводят в колбу из капельной воронки фторангидрид перфторкарбоновой кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала минус 7°C.

После введения всего количества фторангидрида реакционную массу в колбе выдерживают при перемешивании 30 минут при температуре минус 7 – минус 10°C. Затем для нейтрализации реакционной массы в колбу из капельной воронки вводят насыщенный водный раствор $NaHCO_3$, охлажденный до минус 8°C и выдерживают 15 минут при перемешивании.

Содержимое колбы переводят в делительную воронку, отстаивают 5 минут, отделяют нижний фторуглеродный слой, содержащий растворенный перфтордиацилпероксид, трижды промывают его в делительной воронке охлажденным до минус 10°C насыщенным раствором NaCl, фторуглеродный слой отделяют, помещают в полиэтиленовую банку, герметично закрывают и хранят в морозильной камере холодильника при температуре -10°C и ниже.

Концентрацию перекиси в растворителе определяют йодометрическим титрованием по методике с применением уксусной кислоты и хлороформа [6]. Смешанный растворитель применяется для повышения растворяющей способности уксусной кислоты. В колбу для определения помещают навеску, содержащую 0,1 г-экв перекиси, добавляют 20 мл растворителя (смесь уксусной кислоты и хлороформа 3:2) и содержимое колбы продувают инертным газом. После добавления 1 мл насыщенного свежеприготовленного раствора иодида натрия колбу помещают в затемненное место, затем содержимое колбы титруют 0,1н раствором тиосульфата натрия до исчезновения желтой окраски. Заниженные результаты получаются, когда растворитель содержит больше хлороформа, чем уксусной кислоты, так как необходим ионизирующий растворитель, а количество хлороформа должно быть не больше, чем это необходимо для растворения пробы.

Расчет концентрации перфтордиацилпероксида производят по формуле:

$$A = \frac{(V - V_0) \cdot MM_{пер}}{2 \cdot 10^{-4} \cdot V_{пр}}$$

где V - количество тиосульфата натрия, пошедшее на титрование, мл
 V_0 - количество тиосульфата натрия в холостом опыте, мл
 $MM_{пер}$ - молекулярная масса синтезируемой перекиси, г/моль
 $V_{пр}$ - объем пробы, мл.

Заключение

Таким образом результатом исследования явилась разработка метода получения перфтордиацилперекисей для процессов полимеризации фторомономеров на основе доступных исходных фторангидридов перфторкислот различной структуры.

Работа проводилась по государственному контракту № 02.513.12.3070 при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям.

Список литературы

1. Патент США 2559630, 1951
2. Патент США 2580358, 1951
3. Патент США 3642742, 1972
4. Патент США 3674758, 1972
5. D.E. Ryce, C.L. Sondberg, Polymer Preprints, 12, 276, 1971
6. В.Л. Антоновский, М.М. Бузланова "Химические и хроматографические методы анализа органических перекисей" Обзоры по отдельным производствам химической

промышленности", НИИТЭХИМ, М., 1972, вып. 46, с.5.
7. Marco R., Shreeve J.M. – Adv. Inorg. Chem. A Rad., 1974. N 16, p.110-169.