

УДК 547.1'116 : 542.943

## ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ОКИСЛЕНИЕМ ФТОРОЛЕФИНОВ

Соколов Л. Ф., Валов П. И., Соколов С. Е.

Рассмотрены процессы окисления фторолефинов: условия их осуществления, особенности механизма, состав и структура образующихся продуктов. Основное внимание удалено процессам окисления промышленных перфторированных олефинов: тетрафторэтилена и гексафторпропилена, а также методам получения наиболее важных продуктов окисления фторолефинов — фторуглеродных оксидов и олигомерных перфторполиэфиров.

Обсуждаются особенности физико-химических свойств и основные направления использования кислородсодержащих продуктов окисления фторолефинов.

Библиография — 154 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1222
II. Ионные реакции окисления фторолефинов . . . . .	1223
III. Электрохимическое и гетерогенно-катализитическое окисление фторолефинов . . . . .	1227
IV. Окисление фторолефинов по радикальному механизму . . . . .	1229
V. Особенности физико-химических свойств и основные направления использования продуктов окисления фторолефинов . . . . .	1238

## I. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные полимерные материалы (пластмассы, эластомеры, смазочные масла) в силу высокой химической и термической стабильности играют важную роль в освоении атомной энергии, в машиностроении, химической промышленности и других отраслях народного хозяйства. В настоящее время бурно развивается химия и технология фторполимеров «второго поколения» — кислородсодержащих. Введение простых эфирных и реакционноспособных функциональных групп в основную цепь и в боковые группы фторуглеродных полимеров позволяет существенно расширить температурный интервал эксплуатации при сохранении высокой хемостойкости. Путь к созданию мономеров для кислородсодержащих фторуглеродных полимеров открылся при изучении процессов окисления фторолефинов.

В отличие от насыщенных фторуглеродных соединений, обладающих высокой химической и термической устойчивостью [1, 2], фторолефины легко окисляются по двойной связи как по ионному, так и по радикальному механизму и в этом проявляют сходство с углеводородными олефинами. Наблюдается также сходство в химической природе продуктов окисления углеводородных и фторсодержащих олефинов, однако механизм окисления фторолефинов и свойства образующихся продуктов имеют существенные особенности.

Наибольший практический интерес из продуктов окисления фторолефинов представляют эпоксиды и маслообразные продукты перфторполиэфирной структуры.

Перфторированные оксиды впервые были получены примерно 20 лет назад окислением фторолефинов в одно и то же время рядом исследователей [3—9], и этот подход к синтезу фторуглеродных оксидов до настоящего времени остается практически единственным.

О практическом значении фторуглеродных оксидов свидетельствует тот факт, что производство важнейшего из них — окси гексафторпропилена (ОГФП) — создано в США уже в середине 60-х годов [10—12]. Перфторполиэфирные масла, образующиеся при низкотемпературном

фотоокислении гексафторпропилена, выпускаются промышленностью под торговой маркой «фомблин» в Италии и под маркой «ПЭФ» в СССР [13]. На основе продуктов окисления фторолефинов получен ряд практически важных кислородсодержащих фторуглеродных материалов: растворители, поверхностно-активные вещества, термически и химически устойчивые фторкаучуки с улучшенной морозостойкостью [14, 15], перфторполиэфирные масла и консистентные смазки с исключительно хорошими вязкостно-температурными характеристиками [13], фторопласти с повышенной теплостойкостью [16], перфторированные ионообменные мембранны [17—19], полимеры с селективной газопроницаемостью [20] и т. д.

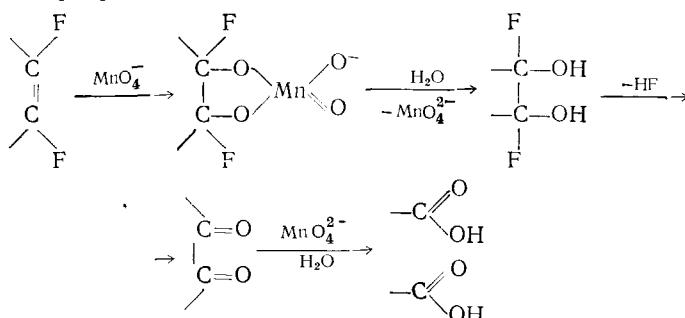
Большое практическое значение указанных материалов явилось стимулом интенсивного исследования процессов окисления фторолефинов. За последние годы опубликован ряд обзоров по получению, свойствам и применению фторуглеродных оксидов [21—23] и кислородсодержащих фторуглеродных полимеров [10, 13, 24], в которых затрагивались вопросы окисления фторолефинов, однако систематический обзор литературы по окислению фторолефинов отсутствует.

В настоящем обзоре обсуждены наиболее существенные, на наш взгляд, вопросы механизма окисления фторолефинов и особенности свойств продуктов их окисления. Основное внимание уделено процессам окисления двух важнейших промышленных перфторированных олефинов: тетрафторэтилена (ТФЭ) и гексафторпропилена (ГФП) — с получением наиболее важных продуктов окисления — фторуглеродных оксидов.

## II. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ФТОРОЛЕФИНОВ

Окисление фторолефинов по ионному механизму протекает в мягких условиях (атмосферное давление, комнатная или пониженная температура), в жидкой фазе, в среде полярных растворителей; окислителями служат соединения, содержащие активный кислород: перекись водорода, гипогалогениты металлов, перманганат калия и т. д.

Важнейшей особенностью окисления фторолефинов по ионному механизму является предпочтительность нуклеофильного механизма, обусловленная повышенной чувствительностью фторолефинов к нуклеофильной атаке [25]. При эпоксидировании фторолефинов параллельно протекает реакция, ведущая к расщеплению углеродного скелета по двойной связи олефина. Первые работы были посвящены процессам окисления с разрывом двойной связи, результаты их рассмотрены в обзоре [25]. Наиболее важным из этих методов является окисление перманганатом калия в нейтральной или основной водной, а также ацетоновой среде. Особенностью таких реакций является полный гидролиз связей C—F у атомов углерода разрывающейся двойной связи; при этом образуются карбонилсодержащие продукты: карбоновые кислоты,  $\text{CO}_2$  и кетоны [25]:



Гидролиз связей C—F протекает вследствие нестабильности промежуточно образующихся перфторированных спиртов [1]. Частичная минерализация органически связанных фтора является серьезным технологическим недостатком процессов ионного окисления.

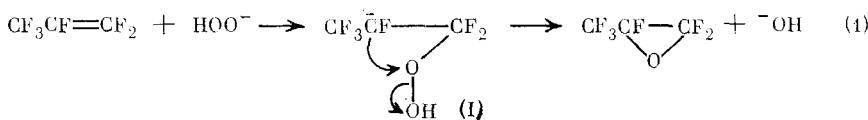
Перекисью водорода и гипогалогенидами металлов в щелочной среде фторолефины окисляются с преимущественным образованием оксидов, при этом побочными являются реакции окисления с разрывом двойной связи, которые также сопровождаются полным гидролизом связей C—F у разрывающейся кратной связи и образованием карбонилсодержащих продуктов.

Разработанный еще в 1967 г. [26] процесс окисления фторолефинов щелочным раствором перекиси водорода до настоящего времени остается одним из основных способов получения фторуглеродных оксидов. Окисление протекает только в щелочной среде, причем природа щелочного агента не оказывает существенного влияния на процесс. Обычно используются KOH, NaOH, NH<sub>4</sub>OH и т. д. Реакционной средой служит вода; ниже 273 К, для предотвращения замерзания используют смесь воды с органическими растворителями, такими, как метанол, этанол [3, 26—29]. Фторолефины плохо растворимы в воде и спирте, поэтому реакция протекает на поверхности раздела фторуглеродной и водно-спиртовой фаз. Давление в системе практически не сказывается на реакции окисления; обычно процесс проводят при атмосферном давлении и температуре от 223 до 323 К [26]; при повышении температуры выход оксида уменьшается за счет окисления с разрывом двойной связи, а при понижении скорость эпоксидирования заметно снижается.

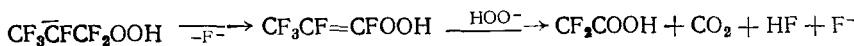
Важной особенностью метода является его универсальность; он пригоден для эпоксидирования фторуглеродных алифатических  $\alpha$ -олефинов [3, 26], интернальных и циклических перфторалканов [30], не полностью фторированных алканов [26], перфторированных диенов [31] и т. д., причем изменение числа атомов углерода во фторолефинах от 3 до 20 не влияет на скорость эпоксидирования [26]. Однако окись тетрафторэтилена (ОТФЭ) этим методом получить не удается [3, 10—12, 30].

Процесс окисления щелочным раствором перекиси водорода явился первым осуществленным в промышленности способом получения фторуглеродного оксида: фирма «Дюпон» (США) производит ОГФП с середины 60-х годов окислением ГФП 30%-ной водной перекисью водорода в присутствии метанола и KOH при 243 К и pH среды выше 8 [10]. При этом выход ОГФП составляет около 45% [11, 12]. Получаемая этим способом ОГФП содержит в качестве примесей только ГФП и CO<sub>2</sub>.

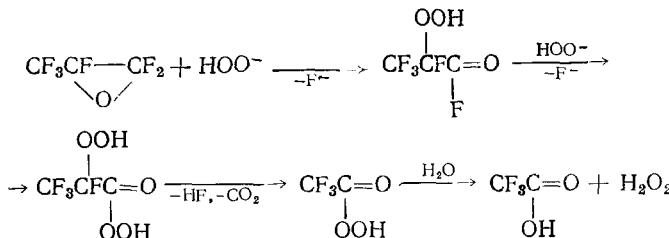
Предложен следующий механизм эпоксидирования, включающий стадию нуклеофильного присоединения гидроперокси-аниона к фторолефиру и последующее элиминирование гидрокси-аниона [10]:



Промежуточный анион (I) может также элиминировать ион фтора, что приводит в конечном счете к окислению с разрывом двойной связи [32]:

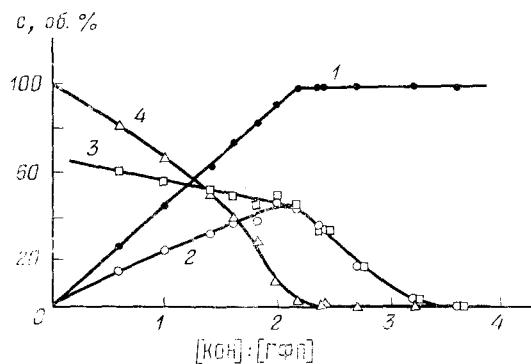


В условиях окисления ОГФП относительно легко реагирует с гидроперокси-анионом с образованием кислых продуктов [32]:



Образующиеся кислые продукты нейтрализуют щелочь, являющуюся катализатором окисления. Вследствие этого реакцию проводят при непрерывной подаче щелочи в раствор, которая берется далеко не в катализитических количествах [33]. Прекращение добавления щелочи ведет к быстрой остановке процесса, но при этом падает селективность по оксиду (рис. 1). Обращает на себя внимание низкая селективность (50—70%) даже при малой конверсии олефина (см. рис. 1). В тех же пределах лежит селективность эпоксидирования других фторолефинов перекисью водорода [2, 16].

Рис. 1. Влияние мольного соотношения  $[\text{КОН}]:[\text{ГФП}]$  на состав продуктов окисления ГФП (с) щелочным водно-спиртовым раствором перекиси водорода при 273 К: 1 — конверсия ГФП; 2 — выход ОГФП на исходный ГФП; 3 — выход ОГФП на прореагировавший ГФП; 4 — содержание ГФП в продуктах окисления [32]



Выход оксида порядка 50% имеет место и в другом известном процессе: нуклеофильном окислении фторолефинов гипогалогенидами щелочных и щелочноземельных металлов в водной щелочной среде в присутствии аprotонного полярного растворителя (ацетон, диглим) при комнатной температуре и атмосферном давлении [34, 35].

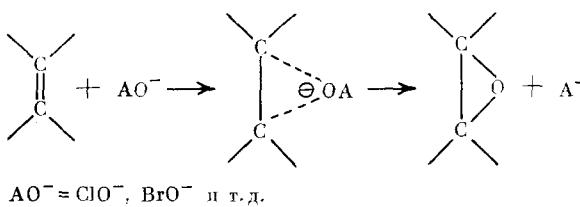
Низкая селективность эпоксидирования в процессах нуклеофильного окисления фторолефинов обусловлена достаточно высокой вероятностью элиминирования иона фтора из промежуточного аниона (I) и частичным расходом оксида в реакции с нуклеофильным эпоксидирующими агентом.

Для сравнения можно указать, что углеводородные олефины подвергаются эпоксидированию, как правило, по электрофильному механизму, окислителями служат гидроперекиси и надкислоты, при этом имеет место количественный (95—99%) выход оксида и связи С—Н не затрагиваются.

Ценную информацию о направленности атаки на двойную связь эпоксидирующими агентами и о структуре переходного состояния представляют данные о стереохимии эпоксидирования. Преимущественное образование оксида и стереоспецифичность эпоксидирования углеводородных олефинов гидроперекисями и надкислотами обусловлены направленностью электрофильной атаки на связывавшую орбиталь двойной связи и протеканием реакции через промежуточный  $\pi$ -комплекс [37] (см. также [38], стр. 319).

Нуклеофильный механизм эпоксидирования углеводородных олефинов имеет место только при окислении  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых соединений щелочной перекисью водорода [39] и протекает нестереоспецифично [40, 41]. Последнее обусловлено направленностью нуклеофильной атаки на разрыхляющую  $\pi$ -орбиталь углеводородного олефина [38] (стр. 295) и протеканием реакции через образование промежуточного карбаниона типа (I), в котором легко осуществляется вращение вокруг связи С—С [40, 41].

В этой связи особый интерес представляет сообщение о стереоспецифичности нуклеофильного эпоксидирования фторолефинов гипогалогенидами в щелочной среде [34, 36]; поскольку двойная связь фторолефинов обеднена электронной плотностью [1] (стр. 25, 30), это свидетельствует о нуклеофильной атаке на связывающую  $\pi$ -орбиталь фторолефина и о протекании реакции через промежуточный циклический  $\pi$ -комплекс:

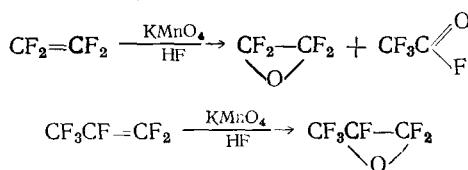


Таким образом, тот факт, что в химии фторолефинов место электрофильного эпоксидирования гидроперекисями и надкислотами заняли противоположные по механизму процессы нуклеофильного эпоксидирования щелочной перекисью водорода и гипогалогенидами, является следствием коренного изменения природы взаимодействия двойной связи с эпоксидирующими агентом при переходе от олефинов к фторолефинам. Механизм атаки двойной связи фторолефина нуклеофильным эпоксидирующим агентом аналогичен механизму атаки двойной связи углеводородного олефина электрофильным эпоксидирующим агентом.

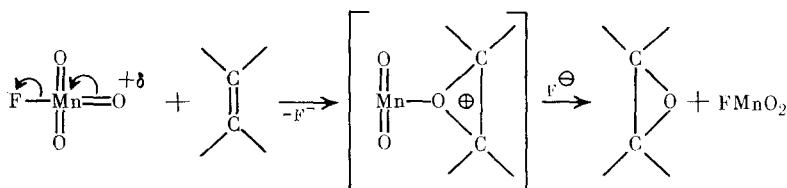
Для фторуглеродов вообще характерно обращение механизма реакций в сравнении с аналогичными реакциями органической химии. Например, алкилирование в химии углеводородных соединений катализируется кислотами [38], а во фторорганической химии — основаниями [42]; катализитическую роль, которую в органической химии играет протон, являющийся сильной кислотой в водной среде, во фторорганической химии часто берет на себя ион фтора — сильное основание в аprotонной среде [1].

Примером обращения механизма является установленная Кнунянцем с сотр. [43, 44] реакция эпоксидирования фторолефинов надкислотами: метиловый эфир перфторметакриловой кислоты, а также ее производные легко эпоксидируются *пара*-нитронадбензойной кислотой в абсолютном эфире при комнатной температуре, однако в этом случае реакция Прилежаева протекает по нуклеофильному механизму вследствие исключительно высокой электрофильности эфира перфторметакриловой кислоты.

Фторолефины обладают низкой чувствительностью к электрофильной атаке, поэтому их окисление по электрофильному механизму затруднено. Единственным случаем эпоксидирования фторолефинов по электрофильному механизму является окисление перманганатом калия в среде безводного фтористого водорода при 203 К [45]:



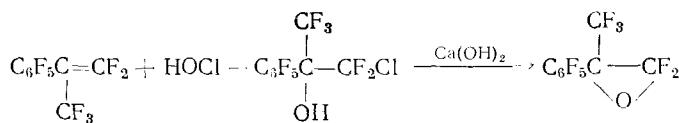
Реакция протекает через стадию электрофильной атаки фторангидрида марганцевой кислоты на кратную связь [45]:



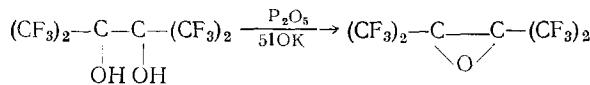
Рассмотренные процессы ионного окисления фторолефинов характеризуются высокой скоростью, протеканием реакций в мягких условиях, в среде реакционноспособных полярных растворителей (вода, спирты, HF и др.), использованием в качестве окислителей соединений с актив-

ным кислородом ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ , гипогалагениты металлов, надкислоты). Обращает на себя внимание полное отсутствие полимерных продуктов перфторполиэфирной и перфторполиперекисной структуры, характерных для процессов радикального окисления фторолефинов. В целом процессы ионного окисления фторолефинов в сравнении с электрофильным эпоксидированием углеводородных олефинов характеризуются значительно меньшей селективностью эпоксидирования.

Разработан способ получения фторуглеродных  $\alpha$ -окисей дегидрированием галогензамещенных спиртов в присутствии водных растворов щелочей при кратковременном (5–10 мин) нагревании до 348–373 К [119, 120]:



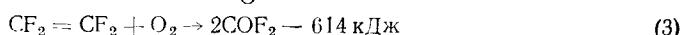
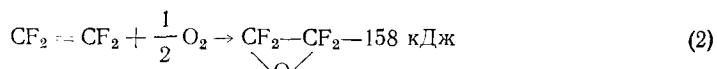
Оксид образуется также при дегидратации перфторпинакона (21):



Однако практическое значение имеют только синтезы фторуглеродных оксидов за счет реакций окисления фторолефинов.

### III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФТОРОЛЕФИНОВ

Указанные реакции по условиям осуществления, химической природе используемых окислителей и по характеру образующихся продуктов занимают промежуточное положение между процессами ионного и радикального окисления фторолефинов. Известна уникальная каталитическая активность металлического серебра в отношении реакции эпоксидирования этилена кислородом [46–48]. Тетрафторэтилен также окисляется кислородом на серебряном катализаторе с образованием окиси тетрафторэтилена (ОТФЭ), карбонилдифторида (КДФ), а также небольших количеств перфторциклогептана и олигомеров полидифторметиленоксидной структуры. Ниже 400 К ТФЭ на серебре не окисляется, при более высокой температуре практически единственными продуктами окисления являются ОТФЭ и КДФ, т. е. реакция, как и окисление этилена [47], протекает по двум маршрутам:



В интервале 403–433 К с ростом температуры имеет место практически линейный рост скоростей образования ОТФЭ и КДФ (рис. 2) при постоянной селективности эпоксидирования в пределах 55–67 об. % [49], что совпадает с селективностью эпоксидирования этилена на серебре [45–47]. Оптимальная температура эпоксидирования ТФЭ на серебре составляет 410–430 К [49], что значительно ниже оптимальной температуры эпоксидирования этилена, лежащей в интервале 500–570 К [45–47]; с повышением температуры единственным продуктом становится КДФ.

Указанные данные свидетельствуют о более высокой каталитической активности серебра в отношении реакции эпоксидирования ТФЭ в сравнении с эпоксидированием этилена. Этот вывод хорошо согласуется с механизмом эпоксидирования на серебре: ТФЭ значительно активнее этилена в реакциях с нуклеофильными агентами [25], что облегчает его реакцию с кислородом, хемосорбированным на поверхности серебра в форме перекисного аниона, который является эпоксидирующим агентом [45, 46, 50].

Энергии активации эпоксидирования ТФЭ (реакция (2)) и образования КДФ (реакция (3)) на серебряном катализаторе в интервале температур 408–433 К имеют значения, равные соответственно  $100 \pm 18$  и  $128 \pm 35$  кДж/моль, т. е. несколько превосходят энергии активации аналогичных стадий для окисления этилена [49]: 80 и 90 кДж/моль.

Карбонилдифторид, образующийся в процессе окисления ТФЭ, является высокоактивным фторирующим агентом [1], поэтому серебряный катализатор быстро отравляется за счет образования поверхностных фторидов серебра [48]. Полностью дезактивированный по отношению к реакции (2) серебряный катализатор ведет себя в реакции (3) аналогично инертной кварцевой насадке [51]: не инициирует окисления ниже

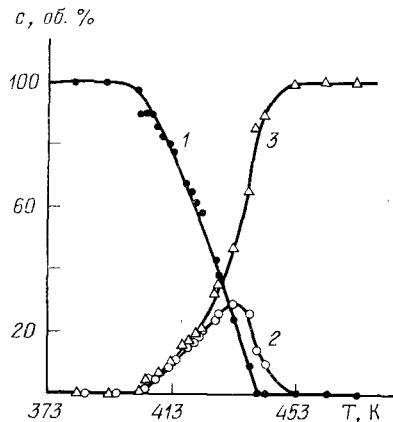


Рис. 2. Температурная зависимость состава продуктов гетерогенно-катализитического окисления ТФЭ кислородом воздуха на серебряном гранулированном катализаторе в проточном реакторе при атмосферном давлении, мольном соотношении  $O_2 : ТФЭ = 1,2$  и объемной скорости подачи ТФЭ  $1,1 \text{ мин}^{-1}$ ; 1—ТФЭ, 2—ОТФЭ, 3—КДФ [49]

500 К; при 503 К начинается разветвленно-цепной процесс окисления с образованием только КДФ.

Интересен процесс гетерогенно-катализитического эпоксидирования фторолефинов на силикагеле [52–54], не имеющий аналога в химии углеводородных соединений. Перед использованием в качестве катализатора силикагель предварительно активируют при температуре 448–673 К в токе воздуха и фторолефина в течение 0,5–25 ч. Окисление проводят в проточном реакторе при атмосферном давлении, объемная скорость подачи фторолефина  $0,22 \text{ мин}^{-1}$  и кислорода  $0,11 \text{ мин}^{-1}$ ; оптимальная температура эпоксидирования для ГФП 463–498 К, для ТФЭ 273–323 К. При этом достигается выход ОГФП более 80% на прореагировавший ГФП при конверсии 10–40% [52, 53]. При эпоксидировании ТФЭ выход оксида более 70% на прореагировавший олефин при конверсии последнего 40–90% [54].

Данные о механизме эпоксидирования фторолефинов на силикагеле отсутствуют, воспроизводится процесс плохо, при активации и окислении имеет место интенсивное разрушение силикагеля за счет реакции его с КДФ, причем образуются газообразные  $CO_2$  и  $SiF_4$ . При активации силикагеля возможна частичная конверсия поверхностных  $Si—OH$ -групп в гипофторитные  $Si—OF$ , которые могут инициировать радикальное окисление [54].

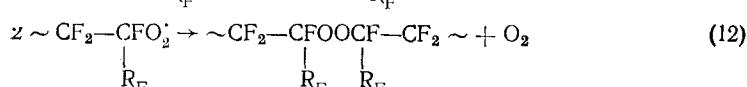
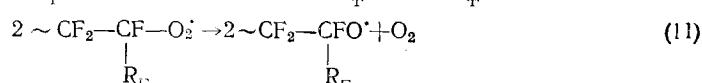
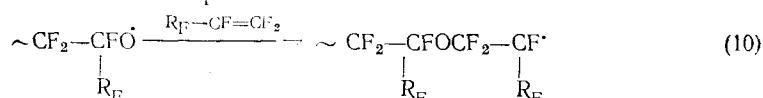
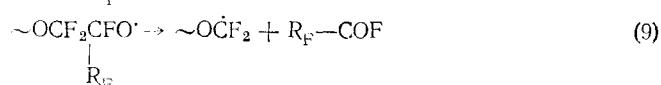
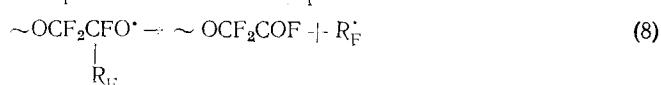
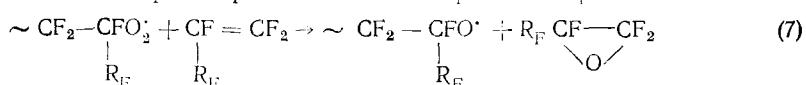
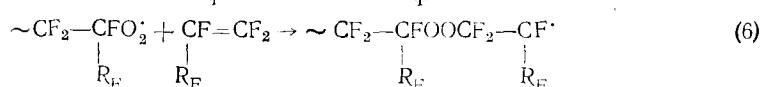
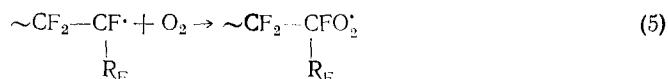
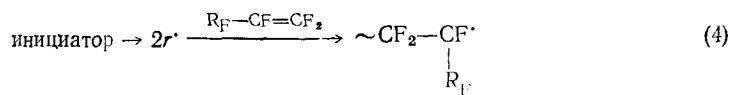
Промежуточное положение по условиям осуществления и механизму занимает также процесс электрохимического эпоксидирования ГФП в среде 80%-ной уксусной кислоты, ацетонитрила и щелочного перхлората натрия с использованием перфторированной ионообменной мембранны типа «нафцион» для разделения катодного и анодного пространства [55, 56]. При 293 К, атмосферном давлении и плотности тока  $10—50 \text{ mA/cm}^2$  процесс характеризуется селективностью эпоксидирования 45–65% при конверсии ГФП 30–50%, выход по току составляет 20–35%, в качестве побочных продуктов образуются  $CO_2$ ,  $NF$ ,  $C_2F_5COOH$ .

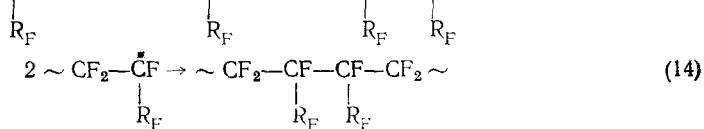
#### IV. ОКИСЛЕНИЕ ФТОРОЛЕФИНОВ ПО РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

Терминальные фторолефины легко окисляются молекулярным кислородом как в газовой, так и в жидкой фазах. В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что окисление фторолефинов протекает по свободнорадикальному цепному механизму, включающему большое число элементарных стадий продолжения и обрыва цепей, а также стадии распада свободных радикалов, приводящей к образованию нерадикальных продуктов. Поэтому состав продуктов и механизм окисления фторолефинов меняется в широких пределах в зависимости от условий проведения процесса. Для цепных реакций окисления селективность является функцией длины цепи, степени конверсии, условий проведения процесса (растворитель, температура, поверхность реакционного сосуда) и зависит от значений констант элементарных стадий процесса, а также от концентрации веществ, участвующих в химическом превращении [58].

Механизм окисления перфторолефинов мало отличается от механизма окисления ненасыщенных углеводородных аналогов. Во фторолефинах связь C—F, энергия которой равна 448—485 кДж/моль [1, 59], является более прочной, чем связь C—H или C—C, поэтому окисление осуществляется не по связи C—F, а непосредственно по двойной связи. Процесс протекает более селективно и с гораздо меньшим числом побочных продуктов, чем при окислении олефинов, где реакция идет через стадию отрыва атома водорода преимущественно из  $\alpha$ -положения по отношению к двойной связи олефина [60, 61]. При окислении фторолефинов образуются карбонилсодержащие продукты с меньшим числом углеродных атомов, чем у исходного олефина (ацилфториды, кетоны), и олигомерные продукты перфторполиэфирной и перфторполиперекисной структуры. При образовании этих продуктов связи C—F также не затрагиваются.

Состав образующихся продуктов свидетельствует о применимости к процессу окисления фторолефинов схемы Мэйо — Сианези, рассматривающей окисление как одновременное протекание радикальной сополимеризации олефина с кислородом и распада растущих радикалов [62, 63]:

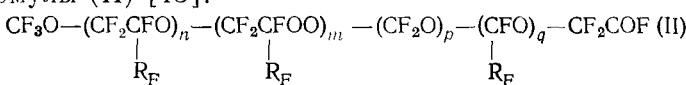




$\text{R}_F = \text{F}$ , перфторалкил, перфторалкоксил,  $\cdot$  — радикал инициатора.

По радикальному механизму окисляются только терминальные фторолефины [10—13]. Интернальные и циклические фторолефины практически инертны к радикальному окислению, что согласуется с их малой активностью в процессах радикальной полимеризации.

Инициированное окисление терминальных фторолефинов протекает уже при температуре ниже 273 К, при этом преобладают стадии (5) и (6), характеризующиеся более низкой энергией активации по сравнению со стадиями, приводящими к образованию оксида и фторангидридов (7) — (9). Основным продуктом низкотемпературного окисления являются масла перфторполиэфирной и перфторполиперекисной структуры общей формулы (II) [13]:



Перфторалильные радикалы значительно быстрее присоединяют кислород, нежели молекулу фторолефина; поэтому в полимере отсутствуют блоки, состоящие из нескольких фрагментов фторолефинов [63].

Инициирование низкотемпературного окисления фторолефинов осуществляют озоном [64, 65], дифторидом кислорода [66] и т. п.

Технологически наиболее эффективен процесс низкотемпературной окислительной полимеризации фторолефинов под действием УФ-излучения, которое помимо инициирования вызывает в образующемся полимере конверсию перекисных групп в простые эфирные.

Окислительную фотополимеризацию фторолефинов проводят в интервале температур от 173 до 353 К, оптимальная температура окисления ТФЭ и ГФП — 263 К [67, 68]. Давление используется только для поддержания фторолефина в жидком состоянии [67].

Окисление протекает по цепному свободнорадикальному механизму с вырожденным разветвлением цепей. Разветвление цепей осуществляется в результате фотолиза накапливающихся в реакции перфторацилфторидов и перекисей. Квантовохимический выход окислительной фотополимеризации фторолефинов лежит в пределах от 10 до 85 [63, 69]. Радиационнохимический выход в окислительной полимеризации ГФП при 300 К под действием  $\gamma$ -лучей ( $^{60}\text{Co}$ ) превышает 160 [70]. Эффективная энергия активации окислительной фотополимеризации перфторированных алкилвиниловых эфиров составляет 2,1—4,2 кДж/моль [69]. При инициировании ультрафиолетовым облучением наиболее эффективным является излучение с длиной волны 2600—3200 Å [63]; излучение с длиной волны короче 2600 Å вызывает преимущественное образование перекисных групп, более длинноволновое излучение способствует образованию перфторполиэфирной структуры [71].

Фторолефины и кислород почти не поглощают УФ-излучение ртутных кварцевых ламп; на практике сенсибилизаторы в процессе жидкофазного фотоокисления не применяют. Реакция начинается после короткого индукционного периода, во время которого в системе накапливается небольшое количество продуктов перфторацилперекисной и перфторацилфторидной структуры, и в дальнейшем инициирование осуществляется за счет фотолиза указанных соединений [63]. Применимость схемы (4) — (14) для описания кинетики окислительной фотополимеризации фторолефинов показана в работах Сианези и обсуждена в работах [9, 13].

Практическое значение имеет только окислительная фотополимеризация ТФЭ [72—76] и ГФП [63, 67, 77—79], и основное количество публикаций посвящено разработке процесса применительно к этим двум

мономерам. Окислительную фотополимеризацию ГФП осуществляют в массе олефина, при этом выход прозрачного вязкого продукта структуры (II) превышает 90%, средняя степень полимеризации составляет 30—40 звеньев, гексафторпропилепоксидные звенья в основном присоединены «голова к хвосту» [63], побочными являются газообразные продукты —  $\text{COF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{COF}$  и  $\text{OГФП}$  [67].

Окислительную фотополимеризацию ТФЭ осуществляют в среде инертного растворителя, выход вязкого полимерного продукта структуры (II) с молекулярной массой  $10^4$ — $10^5$  составляет 40—50% [63], распределение дифторметиленоксидных и тетрафторэтиленовых звеньев по цепи случайное, перекисные группировки преимущественно связаны со звеньями  $\text{CF}_2$ — $\text{CF}_2$ , в качестве газообразных продуктов образуются КДФ и ОТФЭ [63].

Окислительная фотополимеризация ГФП является простым и дешевым способом получения перфторполиэфирных масел [13, 80]. Отношение перекисных звеньев к эфирным в полимере определяется уравнением [63]:

$$\frac{m}{n} = \frac{k_{13} [\text{ГФП}]}{2(1 + k_{11}/k_{12}) k_{12}^{1/2} I^{1/2}}$$

где  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{13}$  — константы скоростей элементарных стадий;  $I$  — интенсивность излучения.

С ростом температуры инициированного окисления фторолефинов преобладающими становятся стадии распада растущих радикалов (7) — (9), для которых характерна более высокая энергия активации, чем для стадий (5) и (6). Следствием этого является снижение выхода полимерных продуктов структуры (II), уменьшение молекулярной массы, преобладание в полимере фрагментов дифторметиленоксидной структуры, повышение выхода оксида и карбонилсодержащих продуктов, образующихся в результате окисления с разрывом двойной связи [63]. В области 370—420 К основным продуктом окисления фторолефинов становится оксид, а при температуре выше 470 К практически единственными становятся продукты разрыва двойной связи.

На основе указанной выше схемы с использованием принципа квазистационарности концентраций свободных радикалов и исследования кинетики низкотемпературного окисления ГФП в газовой фазе было показано [13], что скорость реакции описывается уравнениями

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{k_{11}}{k_{12}} \right) I \quad \text{и} \quad \frac{d[\text{ГФП}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k_{11}}{k_{12}} I$$

а скорость фотохимического низкотемпературного окисления ГФП в жидкой фазе уравнениями

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= \left( 1 + \frac{k_{11}}{k_{12}} \right) I + k_{13} (I/k_{12})^{1/2} [\text{ГФП}] \\ -\frac{d[\text{ГФП}]}{dt} &= 2 \left( \frac{k_{11}}{k_{12}} \right) I + k_{13} (I/k_{12})^{1/2} [\text{ГФП}] \end{aligned}$$

Уравнения для скоростей образования оксида ( $w_s$ ) и карбонилсодержащих продуктов окисления с разрывом двойной связи ( $w_k$ ) из фторолефина ( $M$ ) имеют следующий вид:

$$w_s = k_7 [M] \left( \frac{w_i}{S} \right)^{1/2} \quad (15)$$

$$w_k = (k_8 + k_9) \frac{k_7 [M] (w_i/S)^{1/2} + k_{11} (w_i/S)}{k_5 + k_9 + k_{10} [M]} \quad (16)$$

где  $w_i$  — скорость инициирования, а

$$S = k_{12} + 2k_{13} \frac{k_6 + k_7 [M]}{k_5 [\text{O}_2]} + k_{14} \frac{(k_5 + k_7)^2 [M]^2}{k_5^2 [\text{O}_2]^2} \quad (17)$$

Скорость эпоксидирования (15) в сравнении со скоростью образования карбонилсодержащих продуктов (16) в большей степени зависит от концентрации олефина и в меньшей — от скорости инициирования. Поэтому селективность эпоксидирования в процессах радикального окисления фторолефинов повышается с ростом концентрации олефина и с уменьшением скорости инициирования.

При малых концентрациях кислорода обрыв цепи осуществляется в основном по реакции (14), скоростями реакций (12) и (13) можно пренебречь и выражение для скорости эпоксидирования приобретает вид

$$w_3 = \frac{k_7 k_5 [O_2]}{k_{14}^{1/2} (k_5 + k_7)} \cdot w_t^{1/2} \quad (18)$$

т. е. скорость эпоксидирования пропорциональна концентрации кислорода и не зависит от концентрации олефина.

При больших концентрациях кислорода, когда основной реакцией обрыва цепей является (12), а скоростями реакций (13) и (14) можно пренебречь, выражение для скорости эпоксидирования приобретает вид

$$w_3 = k_7 [M] \left( \frac{w_t}{k_{12}} \right)^{1/2} \quad (19)$$

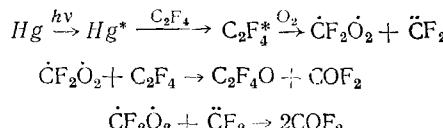
т. с. скорость эпоксидирования не зависит от концентрации кислорода и пропорциональна концентрации олефина. В этих условиях эффективная энергия активации эпоксидирования ( $E_{\text{эф}}$ ) определяется выражением

$$E_{\text{эф}} = \frac{1}{2} E_t + E_7 - \frac{1}{2} E_{12} \quad (20)$$

где  $E_t$  — энергия активации стадии инициирования,  $E_{12}$  — энергия активации рекомбинации перекисных радикалов, значение которой близко к нулю [81]. Инициированное окисление фторолефинов кислородом при повышенной температуре осуществляют в проточном режиме, в газовой фазе, при атмосферном давлении; иногда объем реактора заполняют инертным растворителем.

Фотоинициированное окисление представляет практический интерес в качестве наиболее эффективного способа получения ОТФЭ. Из процессов этого типа наиболее изучено газофазное окисление ТФЭ, здесь также наиболее эффективным является излучение с длиной волны ниже 3200 Å [82]. В процессе используются сенсибилизаторы: пары ртути [83], бром, хлор, окислы азота, бромистый водород [82] и др. Наиболее активным из этого ряда сенсибилизаторов является бром.

Для сенсибилизированного парами ртути газофазного фотоокисления фторолефинов возможен механизм бирадикальных цепей [83, 84, 86]:



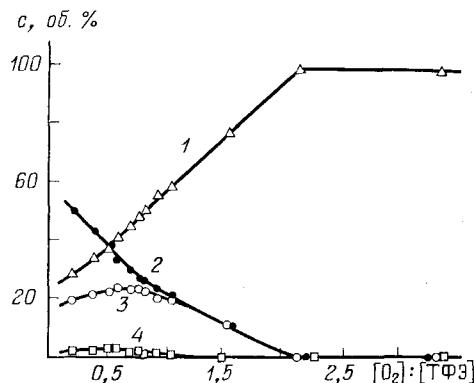
Газофазное окисление ТФЭ кислородом в проточном реакторе при атмосферном давлении, температуре 370–400 К, мольном соотношении  $O_2 : \text{ТФЭ} = 0,8$ , времени пребывания реагентов в зоне реакции 1,5 мин и мощности ртутной кварцевой лампы среднего давления 1395 Вт характеризуется выходом ОТФЭ 21–23% на прореагировавший ТФЭ при конверсии последнего 65–70% (рис. 3) [82, 87]. Побочным продуктом процесса является КДФ, выход олигомерных продуктов не превышает 5% [82]. Образующиеся при повышенной температуре олигомерные продукты имеют полидифторметиленоксидные структуры (III) и (IV) [88, 89] с небольшим содержанием перекисных групп.



Структура олигомеров обусловлена меньшей скоростью распада соответствующих алкокси-радикалов ( $\sim \text{CF}_2\text{OCF}_2\text{O} \rightarrow \sim \text{CF}_2\text{O}^+ + \text{COF}_2$ ) в сравнении со скоростями реакций (8) и (9), поскольку энергия разрыва связи C—O в перфторполиэфирах (418 кДж/моль [10]) существенно превосходит энергию связи C—C, составляющую 338—376 кДж/моль [10].

Реакции окисления фторолефинов значительно более экзотермичны в сравнении с реакциями окисления олефинов. Экзотермический эффект окисления ТФЭ до КДФ составляет 614 кДж/моль, в то время как в аналогичной реакции окисления этилена до формальдегида выделяется 286 кДж/моль [90]. Поэтому в реакциях окисления фторолефинов для получения продуктов неполного окисления, в частности оксидов, важное

Рис. 3. Влияние мольного соотношения  $[\text{O}_2] : [\text{ТФЭ}]$  на состав продуктов газофазного фотокисления тетрафторэтилена кислородом воздуха при 365 К, атмосферном давлении, времени пребывания в реакционной зоне 1,5 мин и мольном соотношении  $\text{Br}_2 : \text{ТФЭ} = 2 \cdot 10^{-4}$ : 1 — КДФ, 2 — ТФЭ, 3 — ОТФЭ, 4 — перфторциклогептан [87]



значение имеет энергетическая стабилизация продуктов реакции. Так, при окислении ТФЭ или ГФП атомарным кислородом в газовой фазе первоначально образующиеся возбужденные молекулы оксида не успевают стабилизироваться и распадаются с образованием КДФ и дифторкарбена [84—86].

Увеличение эффективности энергетической стабилизации образующихся продуктов за счет проведения окисления в жидкой фазе приводит к увеличению выхода оксида. Фотохимическое окисление ТФЭ кислородом при 390 К в проточном режиме при заполнении объема реактора инертным перфторированным растворителем позволяет повысить выход ОТФЭ до 60—70% на прореагировавший ТФЭ [11, 12, 82]. Этот процесс является одним из наиболее эффективных методов получения ОТФЭ и используется как препаративный метод получения ОТФЭ [11, 12]. Однако, судя по имеющимся публикациям, промышленного производства ОТФЭ этим способом до настоящего времени не существует.

Инициирование радикального окисления фторолефинов по схеме (4)–(14) помимо УФ-излучения эффективно осуществляется ионизирующим излучением, озоном, дифторидом кислорода.

Радиационнохимическое окисление фторолефинов в газовой фазе при повышенной температуре приводит к образованию оксида, карбонилсодержащих продуктов окисления с разрывом двойной связи и небольшого количества полимеров дифторметиленоксидной структуры (III), (IV) [82, 91]. Увеличение жесткости ионизирующего излучения снижает выход эпоксида и конверсию олефина [91]; снижение температуры ведет к уменьшению конверсии и снижению относительного выхода газообразных продуктов [91], однако при этом соотношение выхода КДФ и оксида остается постоянным; рост давления вызывает некоторое увеличение скорости газофазного радиационнохимического эпоксидирования ТФЭ [92], с ростом соотношения кислород: олефин выход оксида падает [92]. Радиационнохимический выход газофазного окисления ТФЭ и трифторхлорэтилена молекулярным кислородом при комнатной температуре, атмосферном давлении и действии рентгеновских лучей (50 кВ) лежит в пределах 900—3300 [74].

Газофазное окисление фторолефинов озонированным кислородом при комнатной или повышенной температуре позволяет получать оксида с хорошими выходами. Окисление ТФЭ озонированным кислородом в проточном реакторе при 288 К, мольном соотношении ТФЭ :  $O_3$  = 31,7 и ТФЭ :  $O_2$  = 1 позволяет получать ОТФЭ с выходом 46% в расчете на прореагировавший ТФЭ при конверсии последнего 41,3% [93]. Выход полимерного продукта структуры (II) с молекулярной массой  $1,5 \cdot 10^8$  составляет 19% [93]. Основным структурным звеном полимера является звено  $CF_2O$ ; концевых групп  $CF_3O$  в полимере вдвое больше, чем фторангидридных [63]; при изменении мольного соотношения ТФЭ :  $O_2$  от 0,5 до 1,8 количество перекисных групп в полимере падает с 5 до 3 на 100 звеньев  $CF_2O$ ; содержание связей С—С в полимере при этом практически постоянно и составляет 5—6 связей на 100 звеньев  $CF_2O$  [63].

Эпоксидирование ТФЭ возможно за счет окисления чистым озоном при 273 К; выход оксида составляет 50% при мольном соотношении  $O_3$  : ТФЭ = 0,01 [94], однако с ростом этого соотношения выход оксида резко падает, и при мольном соотношении  $O_3$  : ТФЭ = 1 практически единственным продуктом является КДФ [94].

Тетрафторэтилен легко реагирует с  $OF_2$  в темноте с образованием эквимолярной смеси  $CF_4$  и КДФ; ОТФЭ при этом не обнаружена [95]. Под действием УФ-излучения основным продуктом реакции является оксид [21, 95]. Например, облучение смеси ГФП с  $OF_2$  кварцевым ультрафиолетовым излучением в газовой фазе при комнатной температуре в течение 12 ч приводит к выходу ОГФП 42% при конверсии ГФП 57% [95].

Известен также процесс каталитического эпоксидирования фторолефинов дифторидом кислорода в присутствии дифторида серебра [21, 96]. Реакцию приводят в проточном реакторе из нержавеющей стали, в газовой фазе или в присутствии инертного растворителя, при мольном соотношении  $OF_2$  : олефин = 1 : 1 (температура 333 К); выход оксида при окислении ГФП составляет 23 об. % [96].

В присутствии молекулярного кислорода  $OF_2$  является эффективным инициатором окисления фторолефинов, причем основным продуктом окисления является оксид [97].

Окисление фторолефинов, инициируемое дифторидом кислорода, протекает уже при температуре 238—253 К; с ростом температуры скорость реакции увеличивается и становится технологически приемлемой начиная с комнатной температуры. Оптимальная температура эпоксидирования зависит от химической природы олефина и лежит в интервале от комнатной до 393 К. Процесс характеризуется рядом кинетических особенностей, не соответствующих схеме Мэйо — Сианези (4) — (14). В оптимальных условиях выход оксида превышает 90% [97], в то время как согласно схеме Мэйо — Сианези селективность эпоксидирования не должна превышать 67 об. % [62]. Основными побочными продуктами являются КДФ, перфторацетилфторид и небольшие количества полимерного продукта [97]. С увеличением количества  $OF_2$ , вводимого в реакционную смесь, растут скорость окисления и выход оксида на прореагировавший олефин, что также противоречит схеме Мэйо — Сианези (см. формулы (15) и (16)). Например, при окислении 6-моногидроундека-фтор-1-гексена в массе при 393 К в течение 4 ч увеличение количества подаваемого в реактор  $OF_2$  с 1,6 до 1000 мл на 1000 мл кислорода приводит к росту конверсии олефина с 87,8 до 100% и к увеличению выхода оксида с 59,4 до 92% на прореагировавший олефин [97]. Указанные особенности процесса свидетельствуют о том, что дифторид кислорода в присутствии кислорода является не только инициатором, но и высокоеффективным эпоксидирующим агентом.

Процесс эпоксидирования смесью  $OF_2 + O_2$  более селективно и устойчиво протекает в жидкой фазе, в массе олефина или в инертном растворителе [97].

Для процессов термического или инициированного окисления фторолефинов кислородом в газовой фазе при температуре выше 473 К ха-

рактерно образование только продуктов окисления с разрывом двойной связи, полимерных продуктов структуры (III), (IV) и отсутствие оксидов [72, 98—100]. При реакции ТФЭ с кислородом в ударной волне напротив с КДФ образуются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  и т. д., однако ОТФЭ отсутствует [101].

Осуществление процесса термического окисления фторолефинов кислородом в жидкой фазе приводит к образованию в качестве основного продукта оксида; кроме того, образуются карбонилсодержащие продукты окисления с разрывом двойной связи и олигомерные продукты структуры (III), (IV) [102—105]. Окисление проводят при температуре 320—520 К, оптимальная температура эпоксидирования различных фторолефинов неодинакова [102]: для трифторхлорэтилена она составляет 348 К, для ТФЭ — 360—380 К, для ГФП — 400—420 К.

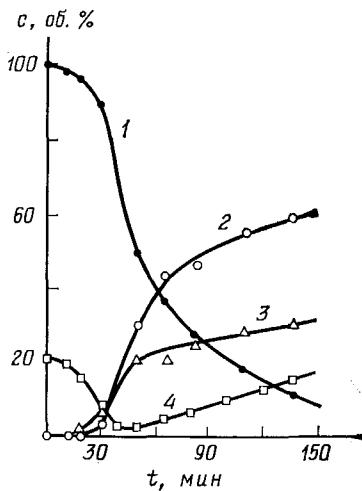


Рис. 4

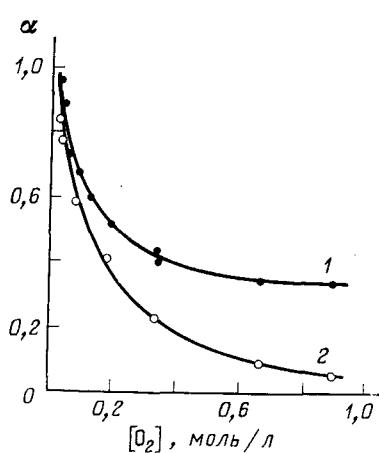


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые термического жидкотвердого окисления ГФП сжатым воздухом (скорость подачи 9 л/ч) в среде хладона-113 при начальной концентрации ГФП 0,13 моль/л, 423 К и давлении 5 МПа; 1 — ГФП, 2 — ОГФП, 3 — трифторацетилфторид, 4 — содержание  $\text{O}_2$  в отходящих из реактора газах [109]

Рис. 5. Зависимость селективности эпоксидирования ( $\alpha$ ) перфтороктена (1) и ГФП (2) от начальной концентрации  $\text{O}_2$  [110]

Мольное отношение  $\text{O}_2$  : олефин предпочтительно менее единицы, так как при избытке кислорода выход оксида снижается [102]. В качестве растворителей используются пергалогенированные соединения, например  $\text{CF}_2\text{ClFCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  и т. д. Для поддержания фторолефина в жидкой фазе окисление проводят при повышенном давлении.

Термическое жидкотвердое окисление фторолефинов — цепной вырожденно-разветвленный процесс. Об этом свидетельствуют S-образный вид кинетических кривых (рис. 4), полное подавление окисления при добавлении ингибиторов, даже таких слабых, как хинон или нитроксильные свободные радикалы, и устранение индукционного периода при действии инициаторов даже при 50° (в отсутствие инициатора окисление становится заметным лишь при температурах выше 100° С после продолжительного периода индукции) [106].

Разветвляющими агентами являются образующиеся олигомерные перекисные соединения структуры (III), (IV) [106, 107]. Большое влияние на выход оксида и других продуктов окисления оказывает химическая природа растворителя, материал реактора и состояние стенок.

Металлическая поверхность реакционного сосуда оказывает катализическое действие на реакции, приводящие к образованию фторангидридов и олигомерных продуктов, причем снижается селективность по

ТАБЛИЦА 1

Зависимость выхода оксида от длины углеродной цепи фторолефина при соотношении  $O_2$ :фторолефин = 3

Фторолефин	$T, K$	$\alpha, \%$	Ссылки
$C_2F_4$	265	0	[112]
$C_3F_8$	393	20	[114]
$C_8F_{16}$	370	36	[110]

Обозначения.  $T$  — температура окисления,  $\alpha$  — выход оксида фторолефина.

оксиду [106]. В реакторах из нержавеющей стали во фреоне-113 выход ОГФП не превышает 40—50% в расчете на прореагировавший ГФП, тогда как во фторпластовых реакторах выход оксида достигает 70—80% [106, 107]. Эффект влияния стенок реактора снижается при использовании в качестве растворителей высоковязких жидкостей, которые представляют собой смеси алифатических фторуглеродов и перфторированных простых эфиров [106], за счет снижения скорости диффузии частиц, распадающихся на стенке.

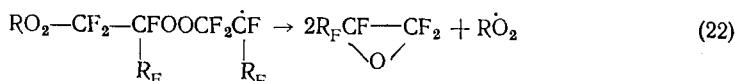
В отличие от низкотемпературного фотоинициированного окисления ТФЭ и ГФП, когда скорость реакции и селективность не зависят от соотношения концентраций кислорода и олефина, и зависят только от интенсивности излучения [13], при термическом окислении соотношение скоростей накопления соответствующих оксидов и ацилфторидов линейно растет с ростом концентрации фторолефина [109] и уменьшается с увеличением начальной концентрации  $O_2$  [110]. Снижение селективности по оксиду от концентрации  $O_2$  наблюдалось также и при окислении ряда олефинов [62, 111]:

$$\frac{w_{\text{ок}}}{w_{\text{ол}}} = \frac{1}{A + B [O_2]} \quad (21)$$

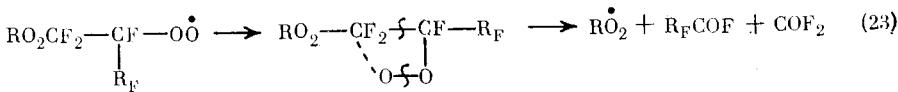
где  $w_{\text{ок}}$  — скорость образования оксида олефина,  $w_{\text{ол}}$  — скорость расходования исходного олефина,  $A$  и  $B$  — постоянные, включающие соотношения констант скоростей элементарных стадий. Такая зависимость в большинстве случаев наблюдается только в некоторой области концентраций  $O_2$ .

При начальных концентрациях  $O_2$ , значительно меньших, чем исходная концентрация фторолефина, селективность по оксиду близка к 100% и резко снижается с увеличением концентрации  $O_2$ , стремясь к определенному пределу, значение которого зависит от природы и длины углеродной цепи фторолефина (рис. 5). Как следует из табл. 1, окисление ТФЭ в избытке кислорода дает только  $COF_2$  и полимер, тогда как при окислении ГФП и перфтороктена выход соответствующих оксидов достигает 20 и 36% на израсходованный олефин.

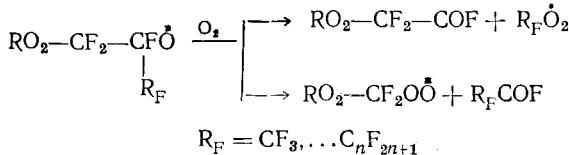
Эти данные показывают, что приведенная в работах [4, 14, 62] схема механизма окисления олефинов не может объяснить ни предела по селективности оксида при дальнейшем увеличении  $O_2$ , ни высоких выходов оксидов. Она допускает теоретически возможный выход не более 66%, тогда как при окислении некоторых олефинов и фторолефинов с числом углеродных атомов больше двух селективность по оксиду достигает 70—100% при конверсии более 50% [102, 107, 110, 113]. Для объяснения столь высокой селективности эпоксидирования фторолефинов, снижения селективности процесса с увеличением концентрации  $O_2$ , а также накопления эквимольных количеств КДФ и ацилфторидов с числом углеродных атомов на единицу меньше, чем у исходного олефина, схема окисления была дополнена [109] стадией распада перфторпероксиалкильных радикалов на две молекулы оксида:



а также стадией изомеризации и распада перфторалкилперокси-радикалов с разрывом углеродного скелета [106]

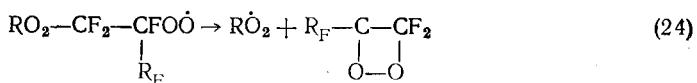


Этот путь образования ацилфторидов является преимущественным при длинных цепях окисления. Если цепи короткие, то в суммарную скорость образования ацилфторидов вносит существенный вклад превращение перфторалкокси-радикалов, образующихся при квадратичном взаимодействии перфторалкилиперокси-радикалов (реакции (8), (9)):

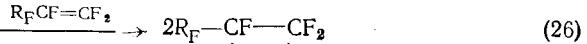
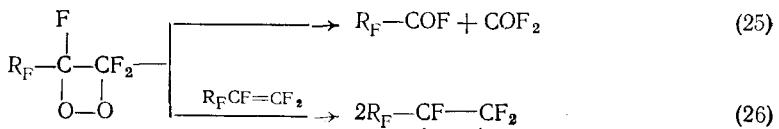


Такой режим достигается при высоких скоростях инициирования, соизмеримых со скоростью окисления (длина цепи  $\leq 10$  звеньев). При окислении ГФП в жидкой фазе наблюдается линейная зависимость отношения скорости накопления суммы перфторацетилфторида и КДФ к скорости образования ОГФП от квадратного корня из скорости инициирования [114]. Известно, что избыток кислорода в свободнорадикальных реакциях окисления приводит к тому, что в системе преобладают радикалы  $\text{R}\overset{\bullet}{\text{O}}_2$  [60], которые, если следовать вышеприведенному механизму эпоксидирования фторолефинов и образования перфторацилфторидов (22) и (23), не могут дать оксид. Однако при окислении перфтороктена даже при высоких концентрациях кислорода (рис. 5) наблюдается образование окиси перфтороктена (до 40 мол.%, в расчете на проагировавший перфтороктен).

Для объяснения наблюдавшегося предела селективности эпоксидирования фторолефинов при увеличении концентрации  $\text{O}_2$  высказано предположение о том, что при окислении фторолефинов, так же как и при окислении обычных олефинов [113], наряду с радикальным механизмом эпоксидирования может существовать молекулярный механизм [110]. Одним из возможных путей нерадикального механизма эпоксидирования, по-видимому, является взаимодействие циклической перекиси, образующейся по радикальному механизму [113, 115]:



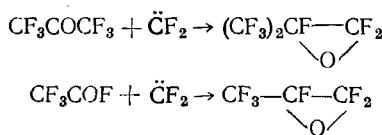
Эта перекись, с одной стороны, может реагировать со второй молекулой фторолефина, давая две молекулы оксида, а с другой — распадаться на перфторацетилфторид и  $\text{COF}_2$ :



Введение молекулярного механизма эпоксидирования фторолефинов позволило объяснить практически все наблюдаемые кинетические закономерности: высокую селективность эпоксидирования, существование предела селективности с ростом исходной концентрации  $\text{O}_2$  по оксиду, образование эквимольных количеств КДФ и перфторацилфторида, содержащего меньшее число углеродных атомов, чем у исходного олефина, а также влияние стенки реакционного сосуда, катализирующей распад указанных перекисей и перекисных радикалов с разрывом связи  $\text{C}-\text{C}$ .

Высокотемпературное окисление молекулярным кислородом с целью получения оксидов возможно только для терминальных фторолефинов; интернальные и циклические фторолефины оксидов не образуют [102]. Окисление ТФЭ и трифторхлорэтилена по этому методу трудно осуществимо технически из-за высокой взрывоопасности. Термическое жидкок-фазное эпоксидирование ГФП является высокоэффективным способом получения ОГФП [10]; процесс осуществлен фирмой «Дюпон» [10, 103, 104] в автоклаве из нержавеющей стали в непрерывном режиме при температуре 430 К, давлении 2,8 МПа, мольном соотношении  $O_2 : ГФП = 0,6$ . В качестве растворителя использовали хладон-113. За 20 мин достигается конверсия ГФП до 70% и выход окиси составляет более 70% [102, 104].

Помимо реакций окисления фторолефинов фторуглеродные оксиды могут быть получены другими методами, например путем присоединения дифторкарбена к кетонам или ацилфторидам [116—118]:



Анализ патентной и научной литературы показывает, что процессы окисления фторолефинов легко осуществимы, имеют ряд кинетических особенностей в сравнении с процессами окисления олефинов и позволяют получать фторуглеродные оксиды и перфторполиэфиры с хорошими выходами из доступного сырья.

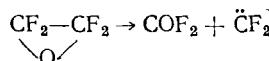
#### V. ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ФТОРОЛЕФИНОВ

В отличие от углеводородных оксидов, обладающих существенно более высокой температурой кипения, чем соответствующие олефины, фторуглеродные оксиды близки по температуре кипения к соответствующим фторолефинам (табл. 2), что значительно затрудняет их разделение. Исключение составляет ОТФЭ, которая значительно отличается от ТФЭ по температуре кипения; поэтому их смесь сравнительно легко подвергается разгонке. В промышленных условиях рекомендуется эстрактивная дистилляция смеси ОГФП и ГФП в присутствии замещенных бензолов, четыреххлористого углерода, хлороформа и т. д. [126, 127].

Фторуглеродный оксидный цикл имеет полосу поглощения в области 1460—1610  $\text{см}^{-1}$  [3, 21, 22], а в углеводородных  $\alpha$ -окисях оксидный цикл поглощает в области 1240—1260  $\text{см}^{-1}$  [123].

Фторуглеродные оксиды практически не растворяются в воде, диглиме и т. д., однако хорошо растворимы во фторуглеродных растворителях, фреонах и т. д. [10]. В противоположность этому окись этилена смешивается с водой во всех отношениях и хорошо растворима в ряде обычных углеводородных растворителей [46].

Фторуглеродные оксиды термически менее стабильны, чем их углеводородные аналоги. Например, термическое разложение окиси этилена начинается при 620 К и характеризуется энергией активации 209—238 кДж/моль [46]. Окись тетрафторэтилена стабильна только при пониженной температуре, хранить ее рекомендуют при 195 К [12]. Уже при комнатной температуре ОТФЭ легко изомеризуется на стенах сосуда в трифторацетилфторид [12]. Выше 323 К ОТФЭ термически разлагается [30, 118, 128]:



Реакция характеризуется первым порядком по ОТФЭ; константа скорости

$$k = 10^{13.7} \exp(-132000\delta/RT) \text{ с}^{-1} [128]$$

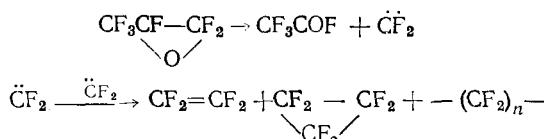
ТАБЛИЦА 2  
Некоторые физические константы оксидов и соответствующих олефинов

Соединение	<i>T</i> , K*	Полоса поглощения, $\text{см}^{-1}$	Ссылки
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ \\ \diagup \diagdown \\ O	209,5 211	— 1610	[82, 91] [121]
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	197	—	[122]
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ \\ \diagup \diagdown \\ O	283,7	1270	[123]
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	169	—	[124]
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ \\ \diagup \diagdown \\ O	245	1550	[3, 9]
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	243	—	[122]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ \\ \diagup \diagdown \\ O	307	1266	[123]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	225	—	[124]
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$ \\ \diagup \diagdown \\ O	251	1540	[121, 125]
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	246	—	[122]
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$ \\ \diagup \diagdown \\ O	276	1500	[3]
$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$	280	—	[122]
$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4=\text{CF}=\text{CF}_2$ \\ \diagup \diagdown \\ O \quad O	377	1500	[31]
$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CF}_2$ \\ \diagup \diagdown \\ O \quad O	378	1550	[31]
$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4=\text{CF}=\text{CF}_2$ \\ \diagup \diagdown \\ O \quad O	379	—	[31]

\* *T* — температура кипения.

С увеличением давления скорость разложения ОТФЭ растет, в жидкой фазе возможно разложение ОТФЭ со взрывом, причем образуются  $\text{CF}_4$ ,  $\text{COF}_2$  и  $\text{C}$  [10, 30].

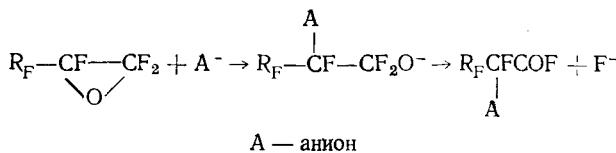
Термическая стабильность фторуглеродных оксидов существенно зависит от их строения. Например, окись перфторциклогептена стабильна до 573 К [30]. ОГФП разлагается выше 420 К [21, 30, 118]:



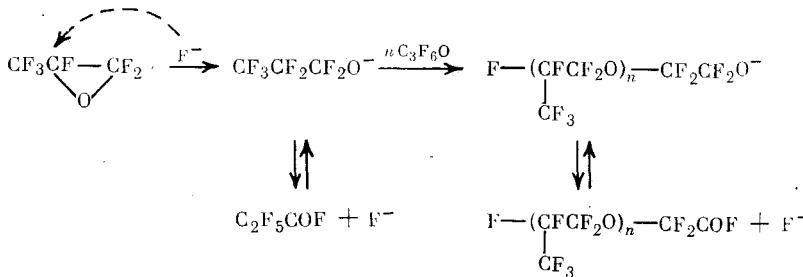
Фторолефины существенно превосходят по термической стабильности соответствующие оксиды. Например, ГФП термически разлагается выше 820 К [129].

Вследствие относительно высокой электронной плотности на атоме кислорода углеводородного оксидного цикла его раскрытие протекает через стадию атаки протона на кислородный атом с промежуточным образованием оксониевого катиона [123]. Высокая электроотрицательность фтора снижает восприимчивость атома кислорода фторуглеродного оксидного цикла к электрофильной атаке, и раскрытие последнего осуществляется, как правило, за счет нуклеофильной атаки на  $\beta$ -атом

углерода с промежуточным образованием аллокси-аниона [3, 9]:

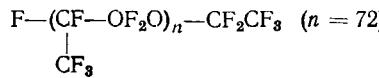


Практическое значение имеет анионная полимеризация фторуглеродных оксидов, причем элементарной стадией роста цепи является раскрытие оксидного цикла аллокси-анионом с образованием продукта присоединения [10]:

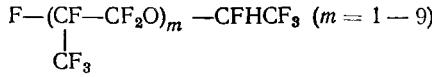


Анионная полимеризация фторуглеродных оксидов протекает в среде аprotонного полярного растворителя в присутствии источников иона фтора [10]. При этом достигается относительно невысокая степень полимеризации порядка 70—100 [10, 130], что обусловлено высокой вероятностью стадии передачи цепи за счет элиминирования иона фтора от перфтораллокси-аниона [10]. Способа получения высокомолекулярных твердых полимеров перфторированных оксидов в настоящее время не существует [10, 13], что напоминает ситуацию, первоначально имевшую место при полимеризации углеводородных оксидов [131]. Низкомолекулярные олигомеры ОГФП после стабилизации используют в качестве рабочих (функциональных) жидкостей и хладоагентов [10—12]. Димеры, тримеры и тетрамеры ОГФП и ОТФЭ используют для получения высокоэффективных поверхностно-активных веществ [132, 133] и перфторированных полиакрилатов [134], последние применяются для придания масло- и водоотталкивающих свойств тканям, бумаге, для защиты от коррозии стали, стекла и т. д.

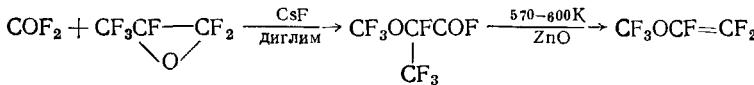
Процесс анионной полимеризации ОГФП осуществлен в США [10—12] в промышленном масштабе с целью получения термически и химически стойких перфторполиэфирных масел, имеющих структуру



и фторуглеродных растворителей, имеющих структуру



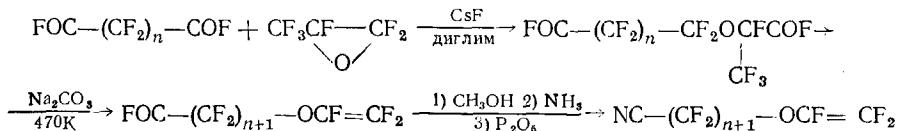
При окислении фторолефинов образуются карбонилсодержащие соединения; практически наиболее важным свойством этих соединений является способность присоединять ОГФП по ионному механизму с образованием (после пиролиза) перфторированных алкилвиниловых эфиров, например [135]:



Перфторированные алкилвиниловые эфиры легко сополимеризуются по радикальному механизму с рядом фторолефинов, например с ТФЭ.

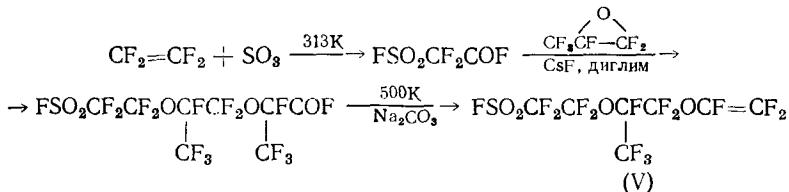
образуя модифицированный политетрафторэтилен типа тефлона ПФА, способного обрабатываться литьем под давлением и экструзией [136], или фторкаучуки [14, 15, 137—139].

На основе перфтор-бис-ацилфторидов и ОГФП разработаны методы получения перфторированных алкилвиниловых эфиров с функциональными группами в  $\omega$ -положении, например [140]:



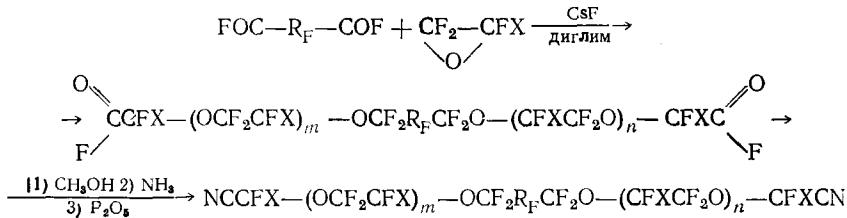
Перфторированные алкилвиниловые эфиры с функциональными группами используют для получения вулканизующихся перфторированных каучуков [138, 140].

Разработан метод получения перфторированных алкилвиниловых эфиров с сульфонилфторидной группой (V) на основе ТФЭ,  $\text{SO}_3$  и ОГФП [141]:



Сополимеризацией (V) с ТФЭ получают перфторированные сополимеры, используемые для получения термически и химически стойких ионообменных мембран типа «нафион» для топливных элементов [19] и электролизеров в хлорной промышленности [142].

На основе перфтор-бис-ацилфторидов и окисей фторолефинов получают перфторполиоксаалкилендинитрилы [5, 6]:



( $R_F$  — перфторалкилен с числом атомов углерода от 0 до 20, X — обычно F или  $CF_3$ .)

Перфторполиоксаалкилендинитрилы используются для получения перфторированных триазиновых каучуков с улучшенной морозостойкостью [13].

Помимо синтезов, основанных на реакциях со фтороксидами, фторурлеродные карбонилсодержащие соединения имеют ряд других, практически важных областей применения: КДФ используют для фторирования карбонильной группы до  $CF_2$  [1]; на основе гексафторацетона получают поверхностью-активные соединения, огнестойкие масло- и водоотталкивающие пропитки для тканей [143]; КДФ, гексафторацетон и перфторальдегиды используют в качестве мономеров при радикальной сополимеризации [13] и т. д.

Полимерные продукты окисления фторорефинов, содержащие перекисные группы, используют для инициирования радикальной полимеризации [67, 70, 77].

Восстановление перекисных групп в указанных полимерах (например, водородом, гидридами металлов и т. д. [144]) приводит к образованию бифункциональных линейных перфторполиэфиров, используемых как мономеры для поликонденсационных процессов, а также в качестве поверхностно-активных веществ с высокой химической и термической стабильностью.

стабильностью [70, 72, 91, 98, 145, 146], эмульгаторов при полимеризации ТФЭ [144], водоотталкивающих агентов для пропитки тканей [98, 145, 146]. В последних двух случаях используют также монофункциональные продукты разложения перфторполицислотных полимеров [146].

С целью стабилизации (удаления перекисных и концевых фторангидридных групп) полимерные продукты окисления фторолефинов обрабатывают фтором при 370—620 К [147], четырехфтористой серой [98], прогревают при 520 К [70], облучают УФ-светом [70], нагревают до 420—620 К со щелочью [70, 147].

Полученные стабилизированные продукты перфторполиэфирной структуры используют как термически стабильные и химически стойкие масла и основы для консистентных смазок, в качестве диэлектриков и теплоносителей [70, 72, 98, 145], пластификаторов и растворителей для фторсодержащих полимеров [91, 145].

Основным направлением использования продуктов окисления фторолефинов является введение кислородсодержащих групп во фторуглеродные полимеры. В связи с этим следует подчеркнуть, что по характеру влияния на свойства фторуглеродных полимеров кислородсодержащие группы можно разделить на две категории. К первой категории относятся простые эфирные группы, влияние которых обусловлено их химической инертностью и низким значением потенциального барьера вращения вокруг одинарной связи С—О [13—15]. Введение простых эфирных групп во фторуглеродные полимеры резко снижает жесткость полимерных цепей, что ведет к изменению ряда физических свойств, связанных с гибкостью макромолекул, прежде всего к существенному снижению температуры стеклования, термостабильность фторполимеров при этом практически не изменяется и лежит в пределах 520—570 К [13—15]. Электроноакцепторность фторуглеродных алкильных радикалов и наличие *p,p*-сопряжения неподеленных электронных пар гетероатома и ближайших атомов фтора обусловливают высокую химическую инертность перфторированных простых эфиров [1, 2, 13]. Благодаря этому фторуглеродные полимеры с простыми эфирными группами сохраняют высокую химическую стойкость. Так, перфторполипропиленоксид стабилен в среде таких окислителей, как жидкий кислород,  $N_2O_4$ , кипящая концентрированная азотная кислота, 90%-ная перекись водорода; в среде фторирующих агентов: газообразного фтора (до 470 К), кипящего  $ClF_3$ ,  $CoF_3$  (до 470 К); в среде сильных кислот: концентрированной  $H_2SO_4$  (до 590 К),  $P_2O_5$  (до 650 К),  $BF_3$  (до 670 К); в среде сильных оснований: расплавленной  $NaOH$  (до 570 К),  $(CH_3)_3N$  (до 670 К),  $NaOCH_3$  (до 650 К); в контакте с металлами и т. д. [10, 148]. Следствием химической инертности перфторполиэфиров являются их биологическая инертность, невоспламеняемость [11, 12].

Однако некоторая основность простых эфирных групп в перфторполиэфирах остается и проявляется в реакциях с кислотами Льюиса, например с  $AlCl_3$  (уже при 370—420 К) [2, 149], в значительном снижении термостабильности перфторполиэфиров в присутствии таких металлов, как алюминий, титан и их сплавов; термостабильность масел типа «Фомблон» в этих условиях снижается с 670 до 520 К [149], в то время как контакт фторуглеродных полимеров с поверхностью металлов практически не оказывается на их термостойкости.

Проявлением остаточной основности простых эфирных групп в перфторполиэфирах является увеличение сил межмолекулярного взаимодействия в сравнении со фторуглеродными полимерами, результатом чего являются хорошая растворимость перфторполиэфиров во фторированных растворителях при сохранении нерастворимости в углеводородах [148, 149], расширение температурной области существования в жидкой фазе [2], резкое улучшение вязкостно-температурных характеристик [13].

В случае, если атомы углерода в  $\alpha$ -положении простых эфиров фторированы не полностью, наблюдается резкое ухудшение свойств полиме-

ров: группировка  $\text{CF}_2\text{OCH}_2$  химически менее стабильна, чем нефторированная простая эфирная связь, в частности легко гидролизуется [13].

Степень модификации свойств фторуглеродных полимеров зависит от количества простых эфирных групп, введенных в основную цепь или в боковые группы. Оптимальной по температуре стеклования и вязкостно-температурным свойствам является структура перфторполиэфира со статистическим распределением звеньев  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$  и  $\text{CF}_2\text{O}$  при преобладании дифторметиленоксидных звеньев. Перфторполиэфирные масла указанной структуры обладают высокой вязкостью и устойчивостью при низких температурах [13, 63, 150]: температурой стеклования порядка 120 К, термостабильностью 600—630 К, низким температурным коэффициентом изменения вязкости.

По термостабильности оптимальной структурой перфторполиэфиров является перфторполиэтиленоксид  $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n$ , термическая устойчивость которого 770—820 К [151] является уникальной для полимеров с гибкой цепью. Наличие дифторметиленоксидных групп в цепи перфторполиэфиров снижает термостабильность полимера, особенно при контакте с металлами [13].

Ко второй категории кислородсодержащих групп, вводимых во фторуглеродные полимеры за счет продуктов окисления фторолефинов, относятся реакционноспособные группы, химическая активность которых по сравнению с аналогичными группами в углеводородных полимерах существенно выше. Например, имеет место повышенная кислотность карбоксильных и электрофильность карбонильных групп [1, 152], вследствие этого фторированные полимеры с функциональными группами в основной цепи, например фторсодержащие сложные полиэфиры, полиамиды, полиуретаны и т. д., имеют низкую химическую стойкость, особенно в щелочной среде [13].

Введение реакционноспособных функциональных групп во фторуглеродные полимеры в качестве концевых или боковых групп придает перфторированным полимерам способность к химической вулканизации, ионообменную, каталитическую активность и т. д. Указанные группы вводят за счет сополимеризации со фторомономерами, содержащими функциональную группу в  $\omega$ -положении [5, 140]. В качестве функциональных групп используют  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CF}-\text{CF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}$



и т. д. [17, 139—141, 153].

После вулканизации реакционноспособные функциональные группы обычно уже не влияют на химические свойства сополимера, а их влияние на физические свойства вулканизатов проявляется только за счет увеличения прочности сшивок [139]. Однако введение значительного количества реакционноспособных функциональных групп вызывает резкое изменение как химических, так и физических свойств фторполимеров. Например, из ТФЭ и сульфоолефина (V) получен сополимер, который не только обладает ионообменной активностью, но и существенно отличается от политетрафторэтилена по физическим свойствам: набухает в воде до 25 мас.-% [19], растворяется в полярных органических растворителях типа этанола, бутанола,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CF}_3)_2$  и т. д. [154].

Рассмотрение основных направлений использования продуктов окисления фторолефинов свидетельствует о том, что эта реакция приводит к ключевым мономерам для синтеза фторсодержащих полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шеппарт У., Шартс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972.
2. Кнусянц И. Л., Фокин А. В. Покорение неприступного элемента. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
3. Кнусянц И. Л., Шокина В. В., Галахов И. В. Химия гетероциклического, 1966, с. 873.
4. Кнусянц И. Л., Шокина В. В., Тюленева В. В. Докл. АН СССР, 1966, т. 169, с. 594.
5. Пат. США 3250806 (1966); С. А., в. 65, 15230.
6. Пат. США 3250807 (1966); РЖХим., 1067, 17Н84.
7. Пат. США 3277169 (1966); РЖХим., 1968, 3С202.
8. Gorzo F., Camaggi G. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 1765.

9. Sianesi D., Pasetti A., Tarli F. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2312.
10. Eleuterio H. S. J. Macromol. Sci., Chem., 1972, v. 6A, p. 1027.
11. Chem. Age. 1976, v. 97, p. 2513.
12. Chem. Eng. News, 1967, v. 45, № 33, p. 18.
13. Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М.: Наука, 1973.
14. Соколов С. В., Каган Е. Г., Иванова Т. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, с. 650.
15. Соколов С. В., Долгопольский И. М. В сб.: Синтетический каучук. ІІ: Химия, 1976, с. 501.
16. Houston M. A. Mater. Eng., 1975, v. 81, p. 28.
17. Jeo S. C., Eisenberg A. J. Appl. Polym. Sci., 1977, p. 875.
18. Паншин Ю. А., Дрейман Н. А., Андреева А. И., Манечкина О. Н. Пластмассы, 1977, № 8, р. 7.
19. Grot W. Chem. Ing. Techn., 1972, v. 44, p. 167.
20. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978.
21. Рохлин Е. М., Зейфман Ю. В., Чебурков Ю. А., Гамбарян Н. П., Кнуянц И. Л. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, с. 1356.
22. Таррант П., Стэмп Е. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, с. 34.
23. Сатокава Такаоми. J. Japan Chem., 1970, v. 24, p. 503.
24. Resnick P. R. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley-Interscience, 1980, v. 10, p. 956.
25. Чамберс Р. Д., Моббс Р. Г. Успехи химии фтора. Л.: Химия, 1970, т. 3—4, с. 255.
26. Пат. США 3358003 (1967); РЖХим, 1969, 8Н38.
27. Запевалов А. Я., Коленко И. П., Плашкун В. С. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 2013.
28. Пат. США 3668233 (1972); РЖХим, 1973, 7Н117.
29. Pavlik F. J., Toren P. E. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2054.
30. Кнуянц И. Л., Фокин А. В., Чебурков Ю. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1968, т. 13, с. 311.
31. Кнуянц И. Л., Шокина В. В., Галахов И. В. Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 1981.
32. Соколов Л. Ф., Мануйлова Е. А., Сасс В. П. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 621.
33. Соколов Л. Ф., Мануйлова Е. А., Соколов С. В. Там же, 1982, т. 55, с. 1383.
34. Коваленко И. П., Филякова Т. И., Запевалов А. Я., Лурье Э. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2509.
35. Запевалов А. Я., Филякова Т. И., Коленко И. П. Там же, 1979, с. 2812.
36. Sheldon R. A., Van Doorn J. A. J. Catal., 1973, v. 31, p. 427.
37. Прилежаева Е. Н. Реакция Прилежаева, Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974.
38. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. М.: Мир, 1975.
39. Curei R., DiFuria F. Tetrahedron Letters, 1974, № 47, p. 4085.
40. House H. O., Ro R. S. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2428.
41. Bunting C. A., Minkoff C. J. J. Chem. Soc., 1949, p. 665.
42. Young J. A. J. Chem. Educ., 1970, v. 47, p. 733.
43. Зейфман Ю. В., Рохлин Е. М., Утебаев У., Кнуянц И. Л. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 1337.
44. Кадыров А. А., Рохлин Е. М., Кнуянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2344.
45. Беденский Г. Г., Герман Л. С., Кнуянц И. Л. Там же, 1968, с. 554.
46. Марголис Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977.
47. Зимаков П. В. Окись этилена. М.: Химия, 1967.
48. Островский В. Е., Кулькова Н. В., Харсон М. С., Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1964, т. 5, с. 469.
49. Соколов Л. Ф., Мануйлова Е. А., Соколов С. В. Тезисы докл. II Всесоюзн. конференции по химии фторорганических соединений. Одесса, 1978, с. 57.
50. Clarkson R. B., Cirillo A. C. J. Catalys., 1974, v. 33, p. 392.
51. Пат. США 3404180 (1968); РЖХим, 1969, 23Н92.
52. Пат. США 3775483 (1973); РЖХим, 1974, 21Н36.
53. Пат. США 3775439 (1973); РЖХим, 1974, 21Н37.
54. Пат. США 3775440 (1973); РЖХим, 1974, 21Н35.
55. Пат. ФРГ 2460468 (1976); РЖХим, 1977, 9Н110.
56. Байзэр М. В. кн.: Электрохимия органических соединений. М.: Мир, 1976, с. 162.
57. Паркер В. Там же, с. 377.
58. Патрик С. Успехи химии фтора. М.—Л.: Химия, 1964, т. 1—2, с. 336.
59. Sanderson R. T. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1367.
60. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
61. Парфенов В. М., Майзус З. К. Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 416.
62. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2465.
63. Sianesi D. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1971, v. 12, p. 411.
64. Gozzoli F., Bergomi A., Gamaggi G., Oprandi V. Europ. Polym. J., 1970, v. 6, p. 218.
65. Пат. Франции 95620 (1971); РЖХим, 1972, 2C307.
66. Toy M. S. J. Polym. Sci., 1971, v. 9, p. 217.
67. Пат. Франции 93114 (1969); РЖХим, 1970, 9C260.
68. Пат. Франции 1574703 (1969); РЖХим., 1970, 17C322.

69. Новиков В. А., Мануйлова Е. А., Соколов Л. Ф., Соколов С. В. Высокомол. соед., 1975, т. 42Б, с. 502.
70. Пат. Франции 90845 (1968); РЖХим, 1969, 9C340.
71. Пат. Голландии 6504428 (1965); С. А., 1966, в. 64, 14360.
72. Пат. Франции 1545639 (1968); РЖХим, 1970, 1C297.
73. Gozzo F., Camaggi G. Tetrahedron, 1966, в. 22, р. 2181.
74. Caglioti V., Lenzi M., Mele A. Nature, 1964, в. 201, № 4919, р. 610.
75. Mele A. J. Chem. Soc., 1964, р. 5430.
76. Pajazkowski A., Spoors J. W. Chem. Ind., 1964, р. 659.
77. Пат. Франции 1485420 (1967); РЖХим, 1968, 16C189.
78. Пат. Франции 1362548 (1964); С. А., 1965, с. 62, 7897.
79. Пат. Франции 1366119 (1964); РЖХим, 1965, 17C194.
80. Chem. Eng. News, 1967, в. 45, № 27, р. 12.
81. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
82. Пат. Франции 1322597 (1963); С. А., 1963, в. 59, р. 11423.
83. Heicklen J., Knight V. J. Phys. Chem., 1966, в. 70, р. 3901.
84. Heicklen J., Knight V. Ibid., 1966, в. 70, р. 3893.
85. Heicklen J., Knight V. J. Chem. Phys., 1967, в. 47, р. 4203.
86. Heicklen J., Johnston T. J. Phys. Chem., 1967, в. 71, р. 1391.
87. Ершов А. Е., Скобликова В. И., Соколов Л. Ф., Соколов С. В. Жидкофазное окисление тетрафторэтилена кислородом. Тезисы докл. на IV Всесоюзн. конференции по жидкотвердому окислению органических соединений. Баку, 1979, с. 93.
88. Пат. Франции 1499859 (1967); РЖХим, 1969, 15H73.
89. Rev. Prod. Chim., 1968, № 1365, р. 34.
90. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
91. Caglioti V., Delle Site A., Lenzi M., Mele A. J. Chem. Soc., 1964, р. 5430.
92. Хигаки Х., Табата И., Осами К. J. Chem. Soc. Japan., Ind. Chem. Spec., 1969, в. 72, р. 1884.
93. Пат. Великобритания 1130836 (1968); С. А., 1969, в. 70, 4795.
94. Kunst-Rundsh., 1967, B. 14, S. 617.
95. Ruff J. K., Merritt R. F. J. Org. Chem., 1965, в. 30, р. 3968.
96. Пат. США 3622601 (1971); С. А., 1972, в. 76, 59426.
97. Пат. США 3639429 (1972); РЖХим., 1972, 22H36.
98. Пат. США 3721696 (1973); С. А., 1973, в. 78, 158970.
99. Пат. Франции 1460246 (1966); РЖХим., 1968, 11H124.
100. Mitchell R. C., Simpson J. P. J. Chem. Soc., B, 1968, р. 1005.
101. Keating E. L., Matula R. A. J. Chem. Phys., 1977, в. 66, р. 1237.
102. Пат. США 3536733 (1970); РЖХим., 1971, 15H45.
103. Пат. США 3600409 (1971); РЖХим., 1972; 10H17.
104. Пат. ФРГ 1918068 (1969); С. А., 1870, в. 72, 43405.
105. Пат. Франции 1416597 (1965); С. А., 1966, в. 64, 6617.
106. Карцов С. В., Валов П. И., Соколов Л. Ф., Блюмберг Э. А., Соколов С. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 2230.
107. Карцов С. В., Валов П. И., Соколов Л. Ф., Соколов С. В. Там же, 1978, с. 2268.
108. Авт. свид. СССР № 608801 (1975); Бюл. изобр., 1978, № 20, с. 71.
109. Валов П. И., Моисеева Н. И., Соколов А. Ф., Соколов С. В., Блюмберг Э. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, с. 338.
110. Валов П. И., Моисеева Н. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 627.
111. Валов П. И., Блюмберг Э. А., Княжинский С. Л., Касьян Л. И. Докл. АН СССР, 1969, т. 168, с. 120.
112. Валов П. И., Соколов Л. Ф. Азерб. хим. ж., 1981, № 4, с. 78.
113. Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А. Успехи химии, 1982, т. 56, с. 1017.
114. Валов П. И., Соколов Л. Ф. Нефтехимия, 1982, т. 22, с. 247.
115. Дуда Я. А., Черняк Б. И. Укр. хим. ж., 1976, т. 42, с. 720.
116. De Pasquale R. J., Baucum K. B., Patton J. R., Brey W. S. Tetrahedron Letters, 1974, р. 1111.
117. Wahler W., Resnick P. R. J. Fluor. Chem., 1974, в. 3, р. 451.
118. Пат. США 3338978 (1967); РЖХим., 1969, 10H151.
119. Беккер Р. А., Асратьян Г. В., Дяткин Б. Л., Кнуниц И. Л. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 606.
120. Пат. США 3313829 (1967); РЖХим., 1968, 16C257.
121. Craig N. C. Spectrochim. Acta, 1972, в. 28, р. 1195.
122. Ловлейс А., Роуч Д., Пастельник У. Алифатические фторсодержащие соединения. М.: Изд-во ин. лит., 1961.
123. Малиновский М. С. Окиси олефинов и их производные. М.: Госхимиздат, 1961.
124. Краткая химическая энциклопедия, т. 5. М.: Советская энциклопедия, 1967.
125. Craig N. C. Spectrochim. Acta, 1972, в. 28, р. 1175.
126. Пат. США 3326780 (1967); РЖХим., 1969, 18H64.
127. Пат. ФРГ 1251300 (1967); Auszüge, 1968, B. 13, S. 3511.
128. Lenzi M., Mele A. J. Chem. Phys., 1965, в. 43, р. 1974.
129. Matula R. A. J. Phys. Chem., 1968, в. 72, р. 3054.
130. Пат. США 3250808 (1966); РЖХим., 1967, 17H82.
131. Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М.: Мир, 1965.
132. Пат. США 3549698 (1970); РЖХим., 1971, 18H46.

133. Пат. США 3644492 (1972); РЖХим., 1972, 23C471.
134. Пат. США 3577465 (1971); РЖХим., 1971, 24H119.
135. Пат. США 3274239 (1966); С. А., 1966, в. 65, 20029.
136. *Korinek P. M.* Kunstst. Z., 1974, в. 8, С. 10.
137. *Barney A. L.* Rubb. Chem. and Technol., 1971, в. 44, р. 660.
138. *Саас В. П.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: Изд. ЛГУ, 1973.
139. *Arnold R. G., Barney A. L., Thompson D. C.* Rubber Chem. and Technol., 1973, в. 46, р. 619.
140. Пат. США 3546186 (1970); РЖХим., 1971, 15C260.
141. Пат. США 3560568 (1971); РЖХим., 1971, 20H177.
142. Пат. США 3899403 (1975); РЖХим., 1976, 10L248.
143. *Knipe R. H., Cordon A. S., Ware W. R.* J. Chem. Phys., 1969, в. 51, р. 840.
144. Пат. Франции 1603991 (1971); РЖХим., 1972, 19C357.
145. Пат. Франции 1531902 (1968); РЖХим., 1969, 16C254.
146. Пат. Великобритании 1204748 (1970); С. А., 1970, в. 73, 110319.
147. Пат. Франции 1585601 (1970); РЖХим., 1971, 6O353.
148. *Chem. Eng. News*, 1968, в. 46, № 9, р. 40.
149. *Sianesi D., Zamboni V., Fontanelli R., Binaghi M.* Wear, 1971, в. 18, р. 85.
150. *Zollinger J. L., Throchmorton J. R., Ting S. T., Mitsch R. A., Elrick D. E.* J. Macromol. Sci., 1969, в. 43, р. 1443.
151. Пат. США 3125559 (1964); С. А., 1964, в. 60, 13407.
152. *Бренделин Г. П., Мак-Би Ю. Т.* В сб.: Успехи химии фтора, т. 3—4. М.: Химия, 1971, с. 231.
153. Пат. США 3506635 (1970); РЖХим., 1971, 5E227.
154. Пат. ФРГ 1959142 (1970); С. А., 1970, в. 73, 67323.

Институт химической физики АН СССР, Москва